HANDBUCH DER CHEMIE IN IHRER ANWENDUNG AUF KÜNSTE...

Jean-Baptiste André Dumas

Digitized by Google

BHS II J 95-5

Digitized by Google

Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke
Aktiengesellschaft
Bibliothek
Gruppe II F
B. Nr. 95

Digitized by Google

Digitized by Google

Handbuch

der

Chemie

in ihrer

Anwendung auf Künſte und Gewerbe,

von

Dumas,

Repetitor an der polytechniſchen Schule, Profeſſor der Chemie am Athenäum, Correſpondenten der Akademie von Turin, Mitglied der philomatiſchen Geſellſchaft von Paris, der phyſikaliſchen Geſellſchaft von Genf, der helvetiſchen Geſellſchaft der Naturwiſſenſchaften, u. ſ. w.

Aus dem Franzöſiſchen überſetzt.

Fünfter Band.

BIBLIOTHEK
DER K.B.GENERAL
BERGW.U.SALINEN
ADMINISTR.

Weimar,
im Verlage des Landes-Induſtrie-Comptoirs.
1838.

Digitized by Google

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Digitized by Google

Indem wir die Ueberſetzung des fünften Bandes hiermit dem Publikum übergeben, haben wir anzuzeigen, daß zu unſerer großen Betrübniß der Bearbeiter dieſes Werkes Herr Doctor Engelhart durch den Tod abgerufen worden iſt. Zugleich halten wir uns verpflichtet, aus dem Jahresbericht der Nürnberger techniſchen Lehranſtalten, die von dem Vorſtande Herrn Scharrer verfaßte biographiſche Skizze unſeres zu früh verſtorbenen Freundes hier mitzutheilen.

Dr. Johann Friedrich Philipp Engelhart, Profeſſor der Chemie an der polytechniſchen und Kreis-Landwirthſchafts- und Gewerbsſchule in Nürnberg, wurde geboren am 16. Februar 1797 in dem Pfarrdorfe Wildenſtein bei Crailsheim (Würtemberg). Sein Vater, ein kenntnißreicher Landgeiſtlicher, nun Pfarrer in Bach, Landgerichts Nürnberg, war nicht nur ſein Erzieher, ſondern auch bis zu ſeinem 13ten Lebensjahr ſein alleiniger Lehrer, der ihn in den Lehrgegenſtänden der lateiniſchen Schule, zur Vorbereitung für das Gymnaſium, und in den neuen Sprachen unterrichtete. — Schon in dem Knaben zeigte ſich ein ernſter Sinn und ein innerer, mit beharrlichem Fleiße verbundener Trieb zum Studium der Naturwiſſenſchaft. —

Digitized by Google

Nachdem er ein Jahr lang das ehemals in Nürnberg bestandene Realinstitut besucht hatte, trat er in eine angesehene Material- und Drogueriewaaren-Handlung in Nürnberg, in welcher er 3½ Jahre als Lehrling und eben so lange als Commis zur vollsten Zufriedenheit seines Principals diente, und sich als Magazinier, der die Empfangnahme, Untersuchung und Verpackung der Waaren zu besorgen hatte, sehr gründliche und umfassende Kenntnisse in dem großen Gebiete des Material- und Droguerie-Waarenfaches, namentlich in allen Gattungen und Qualitäten von Rohstoffen und in der chemischen Produktenkunde, erwarb, so daß er als einer der ausgezeichnetsten Waarenkenner in Nürnberg allgemein galt.

Doch die Waarenkunde genügte ihm nicht; sein forschender Geist trieb ihn an, in die Beschaffenheit der Produkte und Rohstoffe tiefer einzudringen und ihre chemische Verarbeitung kennen zu lernen. Er führte daher den schon frühzeitig gefaßten Vorsatz aus, die Universität Erlangen zu beziehen, und sich dem Studium der Naturwissenschaft ganz zu widmen. Während seines Aufenthalts in Nürnberg hatte er sich immer an Jünglinge und Männer wissenschaftlichen Sinnes und Strebens angeschlossen, seine Ersparnisse zum Ankauf wissenschaftlicher Werke und seine Freistunden zu deren Studium verwendet, so daß er gut vorbereitet die wissenschaftliche Laufbahn betreten konnte.

Welche Aufnahme er in Erlangen fand, können wir nicht besser als mit unsers Kastner's eigenen Worten schildern: „Bald darauf (Michaelis 1820) als ich in Erlangen meine Vorträge, und zwar die öffentlichen über Encyclopädie der gesammten Naturwissenschaft, eröffnet hatte, meldete sich zu meinen Vorlesungen über Physik und später über Chemie ein junger Mann von sehr für sich einnehmendem Aeußern, dessen offenes freundliches Angesicht und dessen Treuherzigkeit und Bescheidenheit verrathender Blick mich auffallend an

Digitized by Google

meinen brüderlich geliebten Freund Dr. Tiarks (der leider! nun auch, im laufenden Jahre, schon heimgegangen ist) erinnerten, und den ich schon darum gleich im ersten Augenblicke ungemein lieb gewann. Aber schon wenige Wochen reichten bei mir hin, zu dieser Liebe hohe Achtung zu gesellen, und noch im Laufe des ersten Studiensemesters den trefflichen jungen Mann ins Herz zu schließen."

Nach einem zweijährigen Aufenthalt in Erlangen wurde Engelhart durch seinen Freund und Lehrer Kastner dem Inhaber einer bedeutenden chemischen Fabrik, als Hauslehrer dessen Sohnes, vorzüglich zum Unterricht in der Physik und Chemie, empfohlen. Er nahm die Stelle an, und nach Verfluß eines Jahres begleitete er seinen Zögling auf die Universität in Göttingen (1823), wo er auf Kastner's Empfehlung bei Professor Stromeyer wohlwollende Aufnahme fand, späterhin dessen Assistent wurde, und hier durch seine Versuche über das Färbende im Blute, welche er in einer gedruckten Abhandlung: „de vera materiae sanguini purpureum colorem impertientis natura" (Göttingen 1825) darlegte, den ersten Preis bei der medicinischen Fakultät (die große goldene Medaille) gewann. Durch diese Preisschrift zog er die Aufmerksamkeit der königlich bayerischen Staatsregierung sowohl, als des Magistrats der Stadt Nürnberg, auf sich. Er wurde mit Stipendien aus der Staatskasse und aus den städtischen Fonds in Nürnberg unterstützt, und zugleich erkannte der Magistrat in ihm den rechten Mann für einen Lehrstuhl der Physik und Chemie, den derselbe an den technischen Lehranstalten Nürnberg's zu errichten beschlossen hatte, nachdem Se. Majestät der König, sogleich nach der Thronbesteigung zur selbigen Zeit, die erforderlichen Mittel zur Vervollständigung dieser Anstalten bewilliget hatten. —

Die philosophische Fakultät der Universität Erlangen ertheilte ihm, auf Kastner's Antrag, die Würde eines Dok-

Digitized by Google

tors der Philosophie (3. November 1825) „propter sagacitatem atque experientiam in chemia et theoretica et practica, quam specimina hactenus ab ipso edita redolent.“

Im Herbst 1825 begab sich Engelhart nach München, wo er, unter der Leitung des Hofraths Vogel, in dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften sechs Monate sehr thätig und nützlich arbeitete. Durch die ihm in Nürnberg eröffneten Aussichten ermuthiget, gieng er in dem darauf folgenden Frühjahr (1826) nach Stockholm, woselbst er von Berzelius sehr wohlwollend aufgenommen und von demselben, während seines fünfzehnmonatlichen Aufenthalts in Stockholm, als Assistent verwendet wurde. Auch dieses großen Chemikers Freundschaft wußte Engelhart in hohem Grade zu gewinnen und zu erhalten. Die Verbindung zwischen ihnen wurde durch beständigen Briefwechsel fortgesetzt, und noch wenig Wochen vor seinem Tode wurde der sterbende Blick des dankbaren Schülers durch einen Brief des Lehrers und Freundes erheitert. In der Mitte des Jahres 1827 gieng Engelhart über Dänemark und die Niederlande nach Paris und gelangte dort bald zur vertrauten Bekanntschaft mit den berühmten Chemikern Dumas und D'Arcet. Letzterer machte ihm sogar, unter sehr vortheilhaften Bedingungen, den Antrag, dessen Sohn auf einer von der französischen Staatsregierung angeordneten wissenschaftlichen Reise nach Egypten zu begleiten, was jedoch Engelhart, wegen der ihm in Nürnberg eröffneten Aussichten, ablehnte. [1] — Durch weitere Unterstützung des Magistrats [2] und der Gesellschaft zur Beförderung vaterländischer Industrie in Nürnberg wurde Engelhart in den Stand gesetzt, seinen Aufenthalt in Paris bis im April 1829 zu verlängern, zu welcher Zeit er mit einem reichen Schatz von Kenntnissen und Erfahrungen nach Nürnberg zurückkehrte, um die ihm verliehene Lehrstelle der Physik und Chemie an der polytech-

Digitized by Google

nischen Schule daselbst anzutreten, nachdem er einen an die Hochschule Basel erhaltenen, nicht minder vortheilhaften und ehrenvollen, Ruf abgelehnt hatte. — Sein Wirken an der neuen, eines chemischen Laboratoriums ermangelnden, Anstalt war anfangs um so schwieriger, als er noch keine gehörig vorbereiteten Schüler fand, aber um so einflußreicher, als seine Vorlesungen in den ersten Jahren von einem großen Theil der, nach höherer Ausbildung strebenden, jüngern Schullehrer und andern Freunden der Naturwissenschaft mit anhaltendem Fleiß besucht und dadurch Sinn und Liebe dafür erweckt und verbreitet wurden. — Sein Vortrag war einfach, schmucklos, logisch, zweckgemäß und ganz geeignet, Liebe und Eifer für die Wissenschaft zu wecken und zu nähren. Pünktlich und gewissenhaft, ließ er sich durch nichts abhalten, seinen Lehrberuf unausgesetzt treu zu erfüllen. — Sorgfältig bewachte er das Betragen seiner Schüler in und außer der Schule, behandelte mit Auszeichnung den Fleißigen, ermunterte den Trägen, unterstützte thätig den Mittellosen. Bereitwillig entgegenkommend ertheilte er wohlerwogenen Rath in seinem Fache Jedem, der sich an ihn wandte, was häufig geschah. Mit Bienenfleiß wußte er jede im Gebiet der Naturwissenschaft hervorgebrochene neue Blüthe auszubeuten. Sein vorzügliches Bestreben war auf die Befruchtung der praktischen Gewerbssphäre durch Kunst und Wissenschaft, auf Gemeinnützigkeit, gerichtet. Er war es der aus Schweden das Modell eines sehr zweckmäßig construirten Stubenofens mitbrachte, und auf seine Veranlassung wurden viele hunderte dieser durch Erfahrung bewährten Oefen hier hergestellt, wodurch doppelt so viele Klafter Holz jährlich erspart werden. — Die zunehmende Theuerung der Brennmaterialien machte ihn um die Zukunft, besonders in industrieller Hinsicht, sehr besorgt. Jede zweckwidrige Feuerungseinrichtung in Häusern, Werkstätten und Fabriken erfüllte ihn mit Unwillen und erregte seinen strengen Tadel. Noch kurz vor seinem Tode äußerte er in einer Unterredung

mit seinem Vorstande, wie wünschenswerth es sey, einen der talentvollern Schüler der polytechnischen Schule zum speziellen Studium der Pyrotechnik zu veranlassen und ihn, nach Vollendung der erforderlichen Vorstudien, ins Ausland zu senden, bloß zu dem Zweck, um die verschiedenen pyrotechnischen Einrichtungen und die Verwendung der verschiedenen Brennstoffe, in ökonomischer und industrieller Beziehung, an Ort und Stelle kennen zu lernen, ihre Vorzüge oder Mängel zu erforschen und durch Vergleichung nützliche Resultate für die Anwendung zu gewinnen. — Gewiß ein sehr beherzigungswerther Gedanke, der seinem Urheber zur Ehre gereicht! — Seine Spaziergänge und Erholungsreisen zu Fuße waren immer mit einem nützlichen Zweck verbunden; besonders richtete er dabei seinen Blick in die geognostischen Verhältnisse des Terrains, das er durchwanderte, und kehrte nie ohne irgend eine Ausbeute seiner Forschungen zurück. — Das Studium der Mineralogie, insbesondere aber der Geognosie, betrieb er mit vorzüglicher Neigung, wozu Hausmann's Vorträge in Göttingen den Grund gelegt hatten. Er war ein sehr treuer Haushalter seiner Zeit. Im Winter wie im Sommer gieng er Morgens 5 Uhr, oft noch früher, an die Arbeit, und bis 9 Uhr, wo er täglich seine Vorlesungen begann, hatte er fast schon ein Tagwerk mit ausdauerndem Fleiß vollendet. Seit sieben Jahren hatte ihn seine meisterhafte, mit wichtigen Anmerkungen bereicherte, Übersetzung des Handbuchs der technischen Chemie von Dumas (Nürnberg bei J. L. Schrag), das er bis zur Vollendung des fünften Bandes brachte, vorzüglich beschäftiget. Sein auf dem Titel als Mitübersetzer genannter Freund, der Bergmeister Aler in Lauchhammer, konnte seines Berufs, als Director der Gräflich Einsiedel'schen Eisenwerke, wegen, nur wenig Theil an dieser mehr als 240 Druckbogen in groß 8. umfassenden Arbeit nehmen. — Er lieferte vom Anfang an mancherlei interessante Beiträge zu Kastner's Archiv für die gesammte Naturlehre (Nürnberg bei

J. K. Schrag). Seinen, im II. Bande desselben aufgenommenen, ersten wissenschaftlichen Untersuchungen folgten bald in den spätern Bänden mehrere, abwechselnd mit Uebersetzungen schwedischer, theils gedruckter theils als Manuscript von den Autoren (Berzelius, Mosander, Rudberg u. m. A.) ihm mitgetheilter Abhandlungen. Im II. Bande S. 486. Untersuchung einer rhomboedrischen schwefelsauren Thonerde. S. 120. Rüge eines an Stromeyer begangenen Plagiats. VI. S. 84. Vorläufige Nachricht von Versuchen über das Blutroth. S. 337—364. Die Abhandlung über das Färbende im Blute selbst (Auszug aus der oben genannten gekrönten Preisschrift). XI. 1—77. Berzelius Abhandlung über den Indigo (Uebersetzung der schwedischen Handschrift des Verfassers). XI. Meteorol. Beobachtungen, angestellt im Winter $18\frac{2}{7}$, so wie mehrere Uebersetzungen und briefliche Notizen in den folgenden Bänden des Archivs. Im XXV. Band S. 174. daselbst theilte er Bemerkungen mit, über Nürnbergs Umgegend in geognostischer *Hinsicht*, und im XXVI. Band S. 397, gemeinschaftlich mit dem Kaufmann Nestmann in Nürnberg, über sogenannte Hexenringe. Kastner dedicirte seinem geliebten von ihm tief betrauerten Freunde den XXVI. Band des Archivs. Noch während seines Aufenthalts in Paris hatte er eine interessante Schrift: Dalmann, T. W., Ueber die Palaeaden oder die sogenannten Trilobiten, in 4. mit 6 Kupfern (Nürnberg bei Schrag 1828) aus dem Schwedischen übersetzt. Er stand mit vielen Gelehrten des In- und Auslandes in wissenschaftlichem Briefwechsel und sein Verlust wird in Stockholm, Paris u. a. O. nicht minder schmerzlich empfunden werden, als in Nürnberg. — Kurz vor seinem Tode wurde ihm durch den Naturforscher Hermann von Mayer in Frankfurt am Main ein Denkmal in der Wissenschaft gesetzt, indem derselbe ein überaus interes-

fantes unbestimmtes Reptil nach ihm Plateosaurus Engelharti benannte. —

Fast könnte man dem Verstorbenen den Vorwurf machen, daß er sich zu sehr angestrengt, sich fast gar keine gesellschaftliche Erholung gegönnt, und seiner Körperkraft, welche er durch den Gebrauch von Flußbädern bis in den Spätherbst hinein und durch Fußreisen zu stählen suchte, zu viel zugemuthet habe. In den letzten zwei Jahren litt er an asthmatischen Beschwerden, glaubte aber solche durch kalte Bäder beseitiget zu haben; sein krankhaftes Aussehen ließ jedoch nichts Gutes ahnen. Dennoch arbeitete er, in und außer der Schule, mit gewohntem unabläßlichen Fleiß. Selbst als die in diesem Frühjahr herrschende Grippe auch ihn befallen und sein Unwohlseyn in hohem Grade vermehrt hatte, konnte er nur durch ausdrückliche Weisung seines Vorstandes bewogen werden, seine Lehrvorträge an den Schulen einzustellen und sich zu schonen. Die Fesseln des Krankenlagers umschlangen ihn, um ihn in das Grab zu führen, gerade in dem Augenblick, wo er im Begriff stand, das ganz nach seinen Wünschen neu eingerichtete Laboratorium und die übrigen ihm zugewiesenen neuen, bequemen Räume seiner erweiterten Wirksamkeit zu beziehen, nach denen er sich seit sieben Jahren so sehr gesehnt hatte. —

Nach einem vierwöchentlichen Krankenlager entschlief er in den Armen seiner Gattin, der er schon als Jüngling Treue gelobt und unwandelbar gehalten hatte, mit Hinterlassung einer unmündigen Tochter, am 9. Juni dieses Jahrs mit frommer Ergebung in des Herrn Willen. — Der ärztliche Obduktionsbericht documentirte mehrere eingewurzelte innerliche Abnormitäten, welche jedenfalls seinen frühen Tod zur Folge haben mußten. Seine irdische Hülle wurde unter zahlreicher Begleitung von Freunden, Collegen und Schülern

auf dem St. Rochus-Kirchhof in der mit Nr. 291 bezeichneten Ruhestätte (welche Dankbarkeit und Freundschaft noch mit einem einfachen aber dauernden Denkmal bezeichnen werden) der Erde übergeben. Seinem zur Quelle alles geistigen Lebens und Wirkens eingegangenen Geiste ist nun ein höheres und größeres Gebiet der Forschungen aufgeschlossen, und die Räthsel der Naturprocesse, deren Lösung er Diesseits so eifrig versuchte, sind ihm nun Dort keine mehr. — Möge diese Skizze seines Bildes und Lebens nicht bloß zur Anerkenntniß und zum Andenken seiner segensreichen Wirksamkeit, sondern auch Lehrenden und Lernenden zum Vorbilde dienen.

Zusätze zu Seite VI, Zeile 27 und 28.

Zusatz 1.) Engelhart hatte es sich überhaupt während seiner Ausbildungszeit zur Aufgabe gemacht, aus den Quellen, wo er seinen Durst nach Erweiterung von Kenntnissen stillen konnte, selbst zu schöpfen, und, obgleich ganz ohne eigenes Vermögen, suchte er doch die pekuniären Mittel zur Erreichung seiner Zwecke sich zu verschaffen. Insonderheit war es Herr Schrag, der stets bereitwillig ihm entgegen kam, sobald es ihm an Mitteln fehlte, einen seiner Lieblingswünsche zu erfüllen. Mit Hülfe dieses Freundes war es ihm möglich, die berühmtesten Chemiker Deutschlands, Berzelius in Stockholm, d'Arcet, Gay-Lussac ꝛc. in Paris ꝛc. zu besuchen. So wie mit der Zeit wußte Engelhart auch mit den Geldmitteln zu wirthschaften; nur durch gänzliches Verzichtleisten auf alle Be-

quemlichkeiten und große Entſagungen war es möglich, mit ſo wenig Geldmitteln ſo viel auszurichten.

Zuſatz 2.) Die wirkſame Fürſprache des Herrn Scharrer, der ihn ganz erkannte und väterlich für ihn ſorgte, hat mir der Verſtorbene oft mit tief gefühltem Dank gerühmt.

Alex.

Inhalt des fünften Bandes.

Handbuch der angewandten Chemie. Achtes Buch. *)

Vorwort über die organischen Substanzen . . Seite 3

I. Kapitel. Elementar-Analyse der organischen Körper . 5

Bestimmung des Stickstoffs 19

— — Wasserstoffs 21

— — Kohlenstoffs 25

II. Kapitel. Bestimmung der relativen Atomzahl, welche eine organische Substanz enthält 32

Säuren 32

Basen 42

Neutrale Körper 44

Dichtigkeit der Dämpfe 45

Atomgewicht der Essigsäure 55

— — — Benzoesäure 57

— — des Morphins 59

— — — Kamphers 61

— — — Stearins 64

— — — Chlorals 66

— — — Salicins 70

III. Kapitel. Allgemeine Betrachtungen über die Theorie der Mischung organischer Körper 72

Theorie der Amide 82

— — Äther 87

— — Substitution 97

— — Benzoylverbindungen 102

— — pyrogenen Substanzen . . . 107

*) Aus Versehen beginnt dieser Band wieder mit der Überschrift „Siebentes Buch“ und es soll dafür heißen: „Achtes Buch.“

)(

	Seite
IV. Kapitel. Flüchtige organische Säuren	111
Sauerkleesäure	111
Sauerkleesaure Salze	118
Oxamid	127
Honigsteinsäure	130
Honigsteinsaure Salze	131
Krokonsäure	132
Krokonsaure Salze	133
Ameisensäure	134
Ameisensaure Salze	138
Essigsäure	139
Essigsaure Salze	149
Aceton	174
Cadet's Liquor	176
Milchsaure Salze	184
Benzoesäure	188
Benzoesaure Salze	192
Benzoe	195
Benzoyl	197
Benzamid	203
Benzoin	206
Hippursäure	208
Hippursaure Salze	210
Bernsteinsäure	212
Bernsteinsaure Salze	217
Succinon	220
Succinamid	220
Korksäure	221
Suberon	223
Flechtensäure und deren Salze	224
Schwammsäure und ihre Salze	225
Kamphersäure	226
Kamphersaure Salze	228
V. Kapitel. Fettsäuren	230
Buttersäure	234
Ziegensäure	239
Kuhsäure	240
Butyrin	241

Digitized by Google

Seite

Sabadillsäure 242
Crotonsäure 243
Bocksäure 244
Hircin 245
Delphinsäure 245
Thranfett 247
Fettsäure 248
Baldriansäure 249
Talgsäure 251
Stearon 255
Stearin 255
Oelsüß 257
Margarinsäure 258
Margaron 261
Margarin 264
Oelsäure 265
Oleon 268
Elaidin 269
Elaidinsäure 272
Ricinustalgsäure 273
Ricinussäure 275
Ricinusölsäure 275
Palmin 276
Palminsäure 279
Roccellsäure 280
Kastaniensäure 282
Saponin 283

VI. Kapitel. Fixe ternäre Säuren 286
Weinsteinsäure 287
Weinsteinsaure Salze 291
Traubensäure 303
Brenzweinsteinsäure 307
Zitronensäure 308
Zitronensaure Salze 314
Brenzzitronensäure 319
Aepfelsäure 320
Aepfelsaure Salze 324
Malealsäure 327
Paramalealsäure 330

	Seite
Mekonsäure	332
Metamekonsäure	336
Brenzmekonsäure	337
Gerbesäure	338
Gerbesaure Salze	349
Gallussäure	352
Ellagsäure	356
Brenzgallussäure	358
Metagallussäure	360
Chinasäure	360
Brenzchinasäure	365
Schleimsäure	366
Brenzschleimsäure	369
Oxalwasserstoffsäure	371
Humussäure	377
Gallertsäure	382
Pectin	386
Caincasäure	389
Strychnossäure	391
Pilzsäure	392
Equisetsäure	393
Grünsäure	395
VII. Kapitel. Methylen und dessen Verhindunzen	397
Methylen	399
Holzgeist	402
Methylenhydrat	406
Methylensalze, gebildet durch Wasserstoffsäuren	408
— — — — Sauerstoffsäuren	412
Schwefelmethylensäure	422
Ammoniakverbindungen	424
VIII. Kapitel. Doppeltkohlenwasserstoff	428
Oel der holländischen Chemiker	429
Bromdoppeltkohlenwasserstoff	432
Joddoppeltkohlenwasserstoff	432
Alkohol	433
Bromal	446
Aether	465
Aldehyd	487
Salze des Doppeltkohlenwasserstoffs	492

	Seite
Salze mit Wasserstoffsäuren	496
Chlorwasserstoffäther	496
Bromwasserstoffäther	500
Jodwasserstoffäther	501
Cyanwasserstoffäther	503
Merkaptan	504
Salze mit Sauerstoffsäuren	509
Schwefelweinsäure	514
Aethionsäure	523
Isäthionsäure	525
Schwefeläther (Schweres Weinöl)	528
Leichtes Weinöl	531
Phosphorweinsäure	532
Salpeteräther	537
Oxaläther	544
Oxamethan	547
Oxalweinsäure	548
Ameisenäther	550
Oxychlorkohlensaurer Aether	552
Urethan	554
Essigäther	556
Acetal	561
Benzoeäther	563
Bernsteinäther	564
Zitronenäther	565
Weinsteinäther	566
Wirkung des Chlorplatins auf Alkohol	567
Kohlensäureäther	571
Aetherisches Oel des Weins	572
Glycerintalgsäure	573
Schleimsäureäther	573
IX. Kapitel. Wirkung des Chlors, Broms und Jods auf den Alkohol	574
Chloroform	575
Bromoform	577
Jodoform	578
Chloral	579
Chloralkoholöl	589

Seite

X. Kapitel. Wirkung des Silber- und Queckſilber-Nitrats auf Alkohol 593
Knallſäure 593
Knallſaures Queckſilber 595
Zündhütchen 600
Knallſaures Silber 602
Andere knallſaure Salze 608

XI. Kapitel. Vierfach Kohlenwaſſerſtoff 610

XII. Kapitel. Doppelt Waſſerſtoffkohlenſtoff und ſeine Verbindungen 611
Benzinſchwefelſäure 611
Chlor mit Doppelt-Waſſerſtoffkohlenſtoff . . 613

XIII. Kapitel. Naphthalin und ſeine Verbindungen . . 615
Naphthalin 615
Brom mit Naphthalin 617
Chlor mit Naphthalin 618
Schwefelnaphthalinſäure 623
Paranaphthalin 627
Idrialin 629

XIV. Kapitel. Produkte der Deſtillation verſchiedener vegetabiliſcher und animaliſcher Stoffe . . . 631
Paraffin 631
Eupion 635
Kreoſot 638
Picamar 645
Pittakall 647
Kapnomor 648

XV. Kapitel. Aetheriſches Zitronenöl und Verbindungen deſſelben 654
Salzſaures Zitronenöl 656

XVI. Kapitel. Copaivaöl, Copaivaharz und Copaivabalſam 658
Salzſaures Copaivaöl 659
Copaivaſäure 660

XVII. Kapitel. Terpentinöl und ſeine Verbindungen . 662
Salzſaures Terpentinöl 663
Terpentinölhydrat 666
Colophon 668

Digitized by Google

Seite

Sylvinsäure 669
Pininsäure 670

XVIII. Kapitel. Ammoniaksalze und durch Mineralsäuren gebildete Amide 672
Salzsaures Ammoniak 678
Hydrobromsaures Ammoniak 680
Hydriodsaures Ammoniak 681
Hydrofluorsaures Ammoniak 681
Hydrothionsaures Ammoniak 682
Boyle's rauchender Liquor 683
Chlorsaures Ammoniak 685
Jodsaures Ammoniak 686
Bromsaures Ammoniak 686
Schwefelsaures Ammoniak 686
Sulfamid 687
Unterschwefelsaures Ammoniak 690
Schwefligtsaures Ammoniak 690
Sulfimid 691
Salpetersaures Ammoniak 693
Salpetrichtsaures Ammoniak 694
Untersalpetrichtsaures Ammoniak 694
Phosphorsaure Ammoniaksalze 695
Arsenikſaure Ammoniaksalze 696
Borsaure Ammoniaksalze 697
Kohlensaure Ammoniaksalze 698
Unterkohlensaures Ammoniak 701
Phosphorazotür 702
Verbindungen des Ammoniaks mit verschiedenen Chlorüren 703

XIX. Kapitel. Organische Alkalien und ihre Verbindungen 706 u. 797
Cinchonin 714
Chinin 720
Aricin 73
Strychnin 735
Brucin 744
Morphin . . . . . 749 u. 798
Codein . . . . . 763 u. 799
Narkotin 766
Narcein . . . . . 768 u. 800

	Seite
Mekonin	771 u. 800
Delphinin	774
Staphysain	778
Veratrin	779
Sabadillin	782
Atropin	784
Hyoscyamin	787
Daturin	789
Solanin	791
Emetin	792
Nikotin	793 u. 800
Coniin	796 u. 802
Nachtrag zum XIX. Kapitel	797—804

Handbuch der angewandten Chemie.

Fünfter Band.

Digitized by Google

Handbuch

der

angewandten Chemie.

Siebentes Buch.

2901. Dieses Buch ist der Betrachtung der organischen Substanzen gewidmet, welche hier in reinchemischer Hinsicht kennen gelehrt werden sollen. Diese Aufgabe ist jedoch schwierig zu lösen, weil fast jeder Tag in diesem Zweige unseres Wissens neue Entdeckungen bringt, welche einen wesentlichen Einfluß auf den Stand der Wissenschaft äußern. Die hier befolgte Anordnung kann daher *nur als eine provisorische betrachtet werden*; und wenn wir auf diesem noch ziemlich dunkeln Gebiete der Wissenschaft zuweilen Andeutungen zu geben uns erlauben werden, auf welche die wissenschaftliche Spekulation führte, so geschieht dieß nur um die Aufmerksamkeit junger wißbegieriger Chemiker auf Gegenstände zu lenken, welche aufs Neue untersucht zu werden verdienen.

Man versteht unter organischen Substanzen diejenigen näher bestimmten Stoffe, welche sich in der Pflanzen- und Thierwelt bereits entweder schon fertig gebildet vorfinden, oder noch täglich in jenen durch die Lebensthätigkeit erzeugt werden, welche diese Produkte, wie wir jeden Tag sehen, auf mannigfaltige Weise abzuändern vermag.

Diese Stoffe sind genau bestimmt, wenn sie entweder für sich selbst krystallisirbar sind, oder wenn sie krystallinische Verbindungen bilden, oder endlich wenn sie fähig sind, sich in bestimmter Temperatur zu verflüchtigen.

Man theilt diese Stoffe im Allgemeinen ein in:

Binäre	Kohlenwasserstoffe. Kohlenoxyde. Kohlenstickstoffe.
Ternäre	Sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe. Kohlenstickstoff-Wasserstoff.
Quaternäre	gebildet aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff.

Zuweilen kommen noch andere Grundstoffe in diesen Verbindungen vor, wie z. B. Schwefel, Phosphor, Chlor ꝛc.

2902. Da die Anzahl der organischen Substanzen bereits sehr beträchtlich ist, so werden wir in diesem Buche nicht in weitläufige und unnütze Details eingehen, sondern uns in dieser Hinsicht möglichst auf den Zweck dieses Werkes zu beschränken suchen.

Ausser den eigentlichen organischen Stoffen giebt es noch viele Modifikationen solcher Körper, welche das Resultat der Einwirkung verschiedener Agentien sind und ebenfalls noch als organische Körper betrachtet werden müssen. Die Gränze, welche wir in dieser Beziehung festgestellt haben, ist folgende: so lange eine organische Substanz nicht in Kohle, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Stickstoff, Ammoniak, Stickstoffoxyd oder Wasser verwandelt ist, muß sie zu den organischen Körpern gestellt werden.

Im dritten Kapitel dieses Buches werden noch allgemeine Betrachtungen über diese Definitionen folgen, die durchaus auf allgemeine Gültigkeit noch nicht Anspruch machen können, denn wenn wir in diesem Werke die organischen und unorganischen Stoffe noch nicht gemeinschaftlich mit einander betrachten, so geschieht es nur deshalb, weil der Stand der Wissenschaft es noch nicht erlaubt, diesen letzteren die bestimmte Stelle anzuweisen, welche sie einnehmen müssen. Man folgere also nicht aus der hier vorgenommenen Trennung, daß diese Stoffe wirklich ihrer Natur nach von einander getrennt werden müßten. Im ersten Kapitel dieses Bandes wollen wir nun über die Analyse, die

Bestimmung des Atomgewichts und die Auffindung rationeller Formeln, welche sowohl ihre Natur als ihre Eigenschaften ausdrücken, das Nöthige sagen, denn es gilt dieß für alle organische Körper zugleich.

Kapitel I.

Elementar-Analyse der organischen Körper.

2903. Die Elementar-Analyse hat die Natur sowohl, als das quantitative Verhältniß der Elementarstoffe auszumitteln, aus welchen die organischen Stoffe bestehen. Diese Aufgabe ist erst nach lange fortgesetzten Versuchen vollständig und auf praktische Weise gelöst worden. Das jetzt allgemein befolgte Verfahren besteht darin, daß man die Substanz mittelst Kupferoxyd verbrennt, so daß ihr Kohlenstoff in Kohlensäure und der Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Enthält die organische Substanz auch Stickstoff, so erhält man diesen als Gas im freien Zustande. Der Sauerstoff, welcher in der Substanz existiren kann, wird durch den Gewichtsüberschuß ausgedrückt, welcher nach Abzug der gefundenen Menge von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff noch bleibt.

Wir wollen nun das Verfahren, welches man beim Verbrennen der Substanzen und der Bestimmung des Wassers, der Kohlensäure und des Stickstoffs anwendet, genau beschreiben.

2904. Da die Verbrennung mittelst Kupferoxyd geschehen soll, so muß man dieses vorher in beträchtlicher Menge, bereiten; die Chemiker haben die Bereitungsarten desselben näher untersucht, um zu erforschen, auf welchem Wege das reinste Product erhalten werden kann.

Nach Berzelius kann das Kupferoxyd, welches durch Fällung mit Alkalien bereitet worden, immer noch namhafte

Mengen von Alkali anhalten; man muß deshalb jede Bereitungsart vermeiden, bei welcher das Oxyd mit einem fixen Alkali in Berührung kommen kann. Da aber, wie bekannt, das Ammoniak nicht als Fällungsmittel des Kupferoxydes angewendet werden kann, so muß man entweder zur direkten Oxydation des metallischen Kupfers oder zum Ausglühen des schwefels., salpeters. oder kohlensauren Kupfers seine Zuflucht nehmen.

Will man Kupfer oxydiren, so wendet man Drehspäne, dünne Blechstückchen und Feilspäne von diesem Metalle an, und bringt das fein zertheilte Kupfer in die Muffel eines Kapellenofens, in welcher man es einige Stunden lang gehörig durchglüht. Man pulverisirt nachher das Product in einem Bronzemörser und siebt es, um das Oxyd von dem noch nicht oxydirten Metall zu sondern. Wird dieses aufs Neue unter der Muffel geglüht, so liefert es ein zweites Quantum Oxyd. Das auf solche Weise bereitete Oxyd ist hart, cohärent, dicht und schwierig zu reduziren. Die organische Substanz läßt sich nicht gut mit ihm mengen, und die Verbrennung erfordert Rothglut. Obschon nun alle Analysen mit dieser Sorte von Kupferoxyd vorgenommen werden können, so thut man doch zuweilen wohl, es nicht anzuwenden, besonders wenn die Substanz nur schwierig sich verbrennen läßt.

Ein anderes Verfahren, sich Kupferoxyd direkte zu bereiten, besteht darin, den metallischen Rückstand von der Destillation des Grünspans zu verbrennen. Dieß essigsaure Salz hinterläßt bekanntlich einen pulverigen, metallischen Rückstand, der so leicht verbrennlich ist, daß er schon bei Berührung mit einer glimmenden Kohle, gleich dem Schwamm, Feuer fängt. Die Verbrennung greift immer weiter um sich und bald ist die ganze Masse oxydirt, wenn man mit kleinen Quantitäten operirt, und dabei beständig umrührt. Im Großen wird diese Arbeit in einem Röstscherben vorgenommen, den man beständig rothglühend erhält, damit die Verbrennung des Kupfers ununterbrochen unterhalten werde. Wenn die Oxydation beendigt zu seyn scheint, so bleibt demungeachtet doch noch viel Kupfer metallisch zwischen dem Oxyd.

Man bringt nun das Gemenge lagenweise in einen Schmelztiegel, giebt auf jede Schicht etwas Salpetersäure und erhitzt dann die Tiegel nach und nach, bis die Masse glüht und keine Dämpfe mehr entläßt. Das auf solche Weise bereitete Kupferoxyd hat keinen so starken Hitzgrad, wie das Vorige ausgehalten; es ist daher minder hart und cohärent, und kann deshalb leichter reduzirt werden. Man wendet es auch aus diesem Grunde selbst zur Analyse sehr schwer verbrennlicher Körper an. Das durch Zersetzung des schwefelsauren Kupfers gewonnene Kupferoxyd steht dem vorigen hinsichtlich seines Aggregatzustandes sehr nahe, allein es ist viel schwieriger zu reduziren. Die Bereitung desselben erfordert übrigens viel Aufmerksamkeit, damit weder ein basisches Sulphat zurückbleibt, noch Schwefelkupfer sich bilde, wenn kohlenhaltige Gase durch die Tiegelporen dringen. Aus diesem Grunde ist diese Bereitungsart nicht zu empfehlen.

Das salpetersaure Kupfer in einem irdenen Tiegel ausgeglüht, giebt dagegen ein sehr feines leichtes Oxyd, das sich zur Analyse sehr gut eignet. Dieses Oxyd ist aber fast stets noch mit basischem Nitrat gemengt, weshalb man die zusammenbackenden Massen zerreiben und das Pulver wiederholt glühen muß, bis man endlich nicht die geringste Spur von grüner Farbe mehr bemerkt. Jedenfalls ist die zweite Ausglühung immer zu empfehlen. Dieses Kupferoxyd ist unstreitig zur Analyse schwierig zu verbrennender Substanzen am geeignetsten. Wollte man es aber bei Körpern anwenden, welche viel Kohlenstoff oder Wasserstoff enthalten, so könnte es sich häufig ereignen, daß das Gemenge zu schnell wie Pulver abbrennt. Die sich zu schnell entbindenden Gase würden unrein seyn, und könnten nur schwierig aufgefangen werden, so daß die Analyse fehlerhaft werden müßte. Es rührt dieß von der feinen Zertheilung des auf diese Weise zubereiteten Oxydes her; es wird dasselbe daher sehr leicht und zwar unter Erglühen, sowohl von reinem Wasserstoff, als durch Kohle, so wie durch irgend ein anderes brennbares Gas reduzirt, so daß die Reaction mit reißender Schnelligkeit um sich greift, ohne daß man im Stande wäre,

ein allmähliges Einwirken zu erzielen. Dieser Uebelstand läßt sich jedoch beseitigen, wenn man dieses Kupferoxyd eine halbe Stunde oder etwas länger roth glüht, wodurch es dann mehr kohärent und schwieriger reduzirbar wird.

Was hier über das aus dem Kupfernitrat bereitete Oxyd gesagt wurde, gilt auch von dem aus dem kohlens. Kupfersalz gewonnene Oxyd. Man wendet letzteres aber selten an, weil man mit Recht befürchtet, daß durch unvollkommenes Aussüßen desselben sehr leicht noch Spuren von kohlensaurem Natron oder Kali, womit es gefällt worden, zurück geblieben seyn können.

Will man nun häufig organische Analysen machen, so muß man folgende vier Stoffe bereit halten und zwar: in gut mit Glasstöpseln eingeriebenen Flaschen, in welche man sie noch warm einschließt: 1) dünne Kupferblechstückchen, welche unter der Muffel oxydirt worden; 2) das Pulver, welches man daraus durch Stoßen in einem Messingmörser bereitet; 3) Kupferoxyd, aus essigsaurem Kupfer bereitet; 4) Kupferoxyd aus Kupfernitrat dargestellt. Es kann zwar eines dieser Oxyde schon hinreichen, allein Zeitgewinn ist es, alle vorräthig zu haben, weil man dann schon durch den ersten Versuch ausmitteln kann, welches derselben sich zur vollkommnen Verbrennung der organischen Materie am besten eignet.

Zur Analyse stickstoffhaltiger Körper hat man ausser Kupferoxyd auch noch metallisches Kupfer nöthig, um die salpetrige Säure und das Stickstoffoxyd und Oxydul zu zersetzen, welche sich aus dem organischen Körper entwickeln könnten. Man wendet zu dem Ende Kupferspäne an, welche stark geglüht, nachher aber wieder in einer Röhre durch trocknen Wasserstoff reduzirt werden.

Man leitet nämlich einen Strom Wasserstoff durch und fängt an die Röhre zu glühen, sobald alle atmosphärische Luft daraus verjagt ist. Nach vollständiger Reduction des Kupfers zieht man das Feuer zurück, fährt aber mit dem Durchleiten von Wasserstoff so lange noch fort, bis die Röhre nebst ihrem Inhalt ganz kalt geworden ist. Das also bereitete Kupfer wird dann in einer mit einem Glasstöpsel versehenen, trocknen Flasche aufbewahrt.

Es ist leicht erklärlich, warum das metallische Kupfer erst zubereitet werden muß. Die Kupferspäne sind mit Oel und organischem Staub beschmuzt, die erst durch das Ausglühen zerstört werden müssen; da aber hierdurch das Kupfer zum Theil oxydirt wird, so muß es durch die Behandlung mit Wasserstoff wieder reduzirt werden. Zugleich erhält man auf diese Weise ein poröses Metall, welches den zu zersetzenden Stickstoffoxyden mehr Oberfläche darbietet, ohne daß man des Vortheils entbehrte, welcher mit der Anwendung der Kupferspäne verbunden ist, die niemals die Röhren verstopfen, selbst wenn sie etwas zusammengepreßt werden.

Es würde schwierig und mühsam seyn, wenn man bei jeder neuen Analyse diese Stoffe sich erst frisch bereiten wollte. Die Erfahrung hat auch gelehrt, daß dieß überflüssig wäre. Ist eine Verbrennung beendigt, so bricht man die zur Operation benützte Röhre ab, und nimmt die noch metallisch-glänzenden Kupferstückchem heraus, welche man zur nächsten Analyse wieder gebrauchen kann. Das Uebrige, sowohl Kupfer als Oxyd wird in einen Tiegel gethan, mit oder selbst ohne Salpetersäure roth geglüht und sachte mit einem Eisenstäbchen umgerührt und dann in eine mit Glasstöpsel versehene Flasche gebracht. Dieses Oxyd eignet sich dann sehr gut zu neuen Analysen.

2905. Das Gemenge, welches analysirt werden soll, wird in eine Glasröhre gebracht. Alle Versuche, welche man machte, um diese durch Metallröhren zu ersetzen, gaben ein schlechtes Resultat. Wir werden übrigens sehen, daß die Vorzüge der Metallröhren, hinsichtlich ihrer Haltbarkeit im Feuer, durchaus jenen der Glasröhren nicht gleichkommen, welche besonders die große Bequemlichkeit darbieten, daß man die Zersetzung in ihrem allmähligen Fortschreiten genau beobachten kann, und daß einzelne Punkte der Röhre, wegen der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Glases, sehr leicht erhitzt werden können, ohne daß die nahe liegenden Stellen dieselbe hohe Temperatur annähmen.

Alle Glasröhren besitzen jedoch nicht gleiche Tauglichkeit zu organischen Analysen; sie müssen zuförderst starke

Rothglut aushalten, weshalb alle Arten von weißem Glas auszuschließen sind. Die grünen Glasröhren eignen sich sehr gut hierzu; sie zerspringen nicht, halten den nöthigen Hitzgrad aus und lassen die Analysen leicht und sicher ausführen, welche in weißen Glasröhren nur sehr schwierig gemacht werden könnten. Gewöhnlich nimmt man 10—12 Millimeter weite und 40—50 Centimeter lange Röhren. Die innere Kante des einen Endes der Röhre, welches offen bleibt, wird stumpf gefeilt, damit es den Pfropf nicht angreift. Das geschlossene Ende ist bald abgerundet, bald in eine Spitze ausgezogen, je nachdem man die Kohlensäure messen oder wägen will. Im letzten Fall wird die Spitze nach der Achse der Röhre ausgezogen oder in einem Winkel von 35° aufwärts gebogen.

Diese Glasröhren ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, die sich als dünner Beschlag auf der innern Fläche absetzt; will man nun die Röhre anwenden, so muß man sie zuvor erwärmen und Luft in sie hineinblasen.

2906. Soll die Verbrennung einer organischen Substanz recht regelmäßig geschehen, so muß man auf den Boden der Röhre ungefähr vier Centimeter hoch Kupferoxyd bringen, dann das Gemenge darauf geben, welches ungefähr fünf bis sechs Centimeter Raum einnimmt; dieser wird wiederum mit soviel Kupferoxyd bedeckt, daß aufs neue die Röhren drei Centimeter lang damit angefüllt wird. Enthält die zu analysirende Substanz aber Stickstoff, so wird das Gemenge sechzehn oder zwanzig Centimeter hoch mit Kupferoxyd bedeckt, auf welches man noch acht bis zehen Centimeter weiter metallisches Kupfer bringt, so daß die Röhre immer noch ungefähr drei Centimeter lang leer bleibt.

Einige Chemiker halten es für zweckmäßig, das Kupferoxyd in Pulverform anzuwenden, und zwar, sowohl um das Gemenge hiermit zu machen, als auch um den übrigen Theil der Röhre damit anzufüllen; in diesem Falle aber finden die sich entbindenden Gase nicht so leicht einen Ausweg, und treiben das Pulver oft gewaltsam aus der Verbrennungsröhre heraus. Um diesen Uebelstand zu vermeiden empfiehlt man, längs der Röhre in der Richtung der Achse einen Kupfer-

draht einzubringen, an welchem die Gaſe leicht einen Ausgang finden. Auf dieſe Weiſe vermeidet man allerdings den angedeuteten Uebelſtand, allein dadurch geht der Vortheil wieder verloren, den man durch die auf das Gemenge gebrachte Schicht reinen Oxydes beabſichtigt; man will nämlich hierdurch die noch unzerſetzten kleinen Antheile von Kohlenoxyd und Kohlenwaſſerſtoff zerſtören, welche bei einer unvollkommenen Verbrennung ſtets noch aus dem Gemenge ſich entbinden, und ſo ſehr leicht unzerſetzt weggehen können. Aus gleichem Grunde muß die Methode verworfen werden, nach welcher man, um den Gaſen einen ungehinderten Ausgang zu verſchaffen, die in gehörige Lage gebrachte Röhre durch einige leichte Schläge etwas erſchüttert, ſo daß das Oxyd ſich zuſammen ſchüttelt, wodurch längs der Röhre oben etwas leerer Raum entſteht.

Ich habe dieſe verſchiedenen Mittel verſucht, und allerdings gute Reſultate erhalten, wenn die Stoffe leicht zu analyſiren waren; dagegen können ſie bei ſchwierig anzuſtellenden Analyſen ſehr leicht fehlerhafte Reſultate veranlaſſen, da die Verbrennung in ſolchen Fällen oft unvollkommen iſt. Es iſt übrigens leicht zu beſtimmen, ob eine Subſtanz vollſtändig verbrannt iſt, oder nicht.

Mir ſcheint es vorzüglich zweckmäßig zu ſeyn, wenn man die Kupferoxydmaſſe durch oxydirtes Kupferblech zertheilt, welches dem Gaſe überall freien Durchgang verſchafft, während dieſes doch zugleich genug Berührungspunkte vorfindet, um vollſtändig ſich zerſetzen zu können. Man bringt alſo auf den Boden der Röhre Kupferoxyd mit oxydirtem Kupferblech, darüber wird das ebenfalls, obſchon in einem geringern Grade zertheilte Gemenge gethan, und dieſes endlich wieder mit Kupferoxyd bedeckt, zwiſchen welches auch geglühtes Kupferblech kommt. Die Röhre enthält ſo an allen Punkten ſchwammartig zertheiltes Oxyd, durch welches die Gaſe leicht dringen können, ſo daß auf dieſe Weiſe die Operation ſtets gelingt und die zu analyſirende Subſtanz vollſtändig verbrennt.

2907. Die größte Schwierigkeit, die ſich oft bei organiſchen Analyſen zeigt, rührt ſtets von einer unvollkommenen

Verbrennung her, wobei dann Kohlenwasserstoffgas, theerartige Dämpfe, Stickstoffoxyd oder selbst Ammoniak entstehen. Ich kenne nur ein sicheres Mittel, um diese Uebelstände zu vermeiden, oder wenigstens sie so zu vermindern, daß sie fast gar keine nachtheilige Resultate herbeiführen. Dieses Mittel besteht darin, daß man die Verbrennungsprodukte durch eine mehr oder minder lange Säule von Kupferoxyd oder Kupfer leitet, die stark rothglühend erhalten wird.

Die Länge der Röhre muß nach der Beschaffenheit der Substanz variiren, und wird besonders lang genommen, wenn ein schwierig zu verbrennender Körper analysirt werden soll. Die oben bezeichneten Längenverhältnisse sind in allen Fällen hinreichend. Da es jedoch schwierig seyn würde, diesen Theil der Röhre während der ganzen Operation glühend zu erhalten, ohne daß sie ihre Form verliert, so ist es sehr bequem, dieselbe mit dünnem Kupfer- oder Messingblech zu umgeben. Etwas dickes Blech kann zu drei bis vier Operationen gebraucht werden. Diese Hülle erhält die Röhre in so gutem Zustand, daß man dieselbe während der ganzen Operation weiß glühend erhalten kann, selbst wenn das Experiment sehr lange dauern sollte.

2908. Das Gelingen des Versuches hängt von der Art ab, wie die Röhre erhitzt wird, weshalb man auch einen besonders zu diesem Endzwecke eingerichteten Ofen anwenden muß.

Ich bediene mich eines langen irdenen Ofens, den man gewöhnlich zum Erhitzen der Bügelstähle gebraucht; die Luftlöcher aber müssen mit Lehm verschlossen werden. In den hohlen Raum, welcher gewöhnlich mit Kohle angefüllt wird, wird Asche gethan, so daß diese bis zum Ofenrand hinaufreicht. Auf diese Asche wird dann ein Rost aus Eisendraht gelegt, über welchem acht bis zehen Bogen aus starkem, geflochtenem Draht befestigt sind, welche die darauf gelegte Röhre vier Centimeter über dem Roste entfernt halten. Dieser Ofen bietet den Vortheil dar, daß man theils eine gleichmäßige Hitze geben, theils auch dieselbe nur auf gewisse Punkte beschränken kann, wie es gerade erforderlich ist. Da hierbei weder ein falscher Luftzug, noch eine

Wärme-Strahlung der Ofenwände ſtattfinden kann, ſo darf man nur, um die Zerſetzung gehörig zu reguliren, entweder Kohlenſtückchen wegnehmen, oder zulegen, genau wie es die Operation erfordert.

2909. Hat man eine feſte Subſtanz zu analyſiren, ſo muß man ſie wägen, und ſogleich in eine trockne und warme Achatreibſchaale bringen, wenn es, was jedoch gewöhnlich der Fall iſt, die Beſchaffenheit des Körpers ſelbſt geſtattet. Man reibt es nun mit Kupferoxyd, das aus dem ſalpeterſaure Salze gewonnen worden, und wendet dieſes, wo es möglich iſt, warm an. Während des Reibens vermeidet man ſorgfältig jede Berührung der ausgeathmeten Luft mit dem Gemenge, wodurch dieſes leicht Feuchtigkeit anziehen könnte. Sobald die Maſſe zu einem feinen, nicht mehr körnigen Pulver zerrieben iſt, wird ſie ſogleich in die Röhre gebracht, wohin man zugleich etwas oxydirtes Kupferblech thut, um ſie zu zertheilen. Hat man dieſes zuvor erwärmt, ſo treibt es alle zufällig aufgenommene Feuchtigkeit aus dem Pulver. Beide werden immer vorher etwas gröblich untereinander gemengt, ehe man ſie in die Röhre bringt. Man ſchüttet das Gemenge dann auf ein Blatt Rauſchgold und läßt es in die Röhre hineingleiten, in welche man bereits vorher einige Centimeter hoch Kupferoxyd gebracht hat, welches mit geglühtem Kupferblech gemengt worden.

Gewiſſe ſtarre Subſtanzen ſind ſo flüchtig, daß es ganz unnütz wäre, ſie mit Kupferoxyd zu mengen; ſie deſtilliren beim Erhitzen und das Gemenge würde ſogleich dann entmiſcht werden; hieher gehört der Kampher, das Naphthalin und andere Körper. Dieſe braucht man nur zu wägen und die Stückchen mit Kupferoxyd aus dem Nitrat, das zuvor mit oxydirtem Kupferblech gemengt worden, in die Röhre fallen zu laſſen.

Hat man flüſſige Subſtanzen, die wenig oder gar nicht flüchtig ſind, ſo wägt man ſie in einem Porzellanſchälchen, ſchüttet dann fein pulveriſirtes Kupferoxyd darauf, welches dieſelben ſogleich abſorbirt. Man reibt dann mit einem Achatpiſtill das Gemenge, giebt wie gewöhnlich oxydirtes Kupferblech hinzu, und ſchüttet alles miteinander in die Röhre.

Ist die Flüssigkeit flüchtig, jedoch in nicht bedeutendem Grade, wie der Oxaläther, das Terpentinöl ꝛc., und kocht sie im Allgemeinen bei einem Hitzgrade, der nicht über 300° und nicht unter 120° geht, so darf man sie nicht an der Luft zerreiben, weil hierdurch ein Verlust entstünde, wenn das Oxyd warm angewendet würde; wollte man aber kaltes Oxyd nehmen, so würde es Feuchtigkeit anziehen. Man bringt daher in diesem Falle die Flüssigkeit in ein kleines, an einem Ende offenes Röhrchen, das man leicht in die zur Verbrennung bestimmte Röhre einschieben kann. Zuerst bringt man wieder in die Letztere unten einige Centimeter hoch Kupferoxyd, das zuvor mit oxydirten Kupferspänen gemengt worden; darauf wird nun das kleine Glasröhrchen gelegt, und so viel Kupferoxyd darüber geschüttet, daß es jenes ganz umgiebt, und die große Röhre noch vollfüllt.

Hat man endlich eine sehr flüchtige Substanz zu analysiren, wie z. B. Aether, Alkohol ꝛc. so muß man sie in einer kleinen Glaskugel wägen, die in eine feine Spitze ausgezogen ist, welche offen bleibt. Auf den Boden der Röhre bringt man zuerst Kupferoxyd mit oxydirten Kupferspänen und läßt darauf die gewogene Glaskugel, mit der Spitze voran, in die Röhre hineinfallen. Zuerst schüttet man noch etwas trocknes kaltes Oxyd darauf und dann das gewöhnliche Gemenge, welches mehr oder minder warm genommen wird, je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeit selbst.

2910. In einer Verbrennungsröhre für eine stickstofffreie Substanz kann man dreierlei verschiedene Räume unterscheiden; vier dagegen bei einer stickstoffhaltigen Substanz. Unten auf dem Boden der Röhre findet sich zuerst eine Schicht Oxyd, dann folgt das Gemenge oder die Röhre, welche die zu analysirende Substanz enthält, hierauf liegt eine neue Oxydschicht und endlich noch metallisches Kupfer, wenn die Substanz stickstoffhaltig ist. Diese verschiedenen Schichten müssen in bestimmter Ordnung nacheinander erhitzt werden. Zuerst bringt man die glühende Kohle an das offene Ende der Röhre, welche man nach und nach ganz damit umgiebt, bis man sich dem Gemenge oder der Substanz bis auf drei Centimeter nähert. Man wartet dann bis die Röhre ganz

glüht; in diesem Zustande erhält man sie so lange die Verbrennung dauert und giebt immer neue glühende Kohlen zu, sobald diese nöthig sind.

Sobald der mit Blech umgebene Theil der Röhre roth glüht, so legt man zwei oder drei Kohlen um den zu einer Spitze ausgezogenen Theil der Röhre, d. h. an deren äusserstes verkorktes Ende. Man verhindert auf diese Weise, daß die Substanz oder die Zersetzungsprodukte mittelst Destillation sich hier verdichten können, woraus ein großer Nachtheil entstehen würde; denn so bald sich die Substanz an diesem engen Punkte anhäufte, so würde sie durch die Kapillaranziehung so stark zurückgehalten, daß die regelmäßige Verdampfung aufhören, und die Dämpfe stoßweise herausgetrieben würden, wobei dann keine vollständige Verbrennung möglich wäre. Man vermeidet diesen Uebelstand, indem man, wie bereits erwähnt worden, den Boden der Röhre mit reinem Oxyd versieht, und denselben schon lange zuvor, ehe die Zersetzung beginnt, erhitzt.

Die Sorgfalt, mit der diese bewerkstelligt werden muß, ist je nach der Natur der zu analysirenden Produkte verschieden. Ist es ein fester oder flüssiger nicht sehr flüchtiger Körper, so legt man die glühenden Kohlen ganz nahe an die Theile, welche neben dem umhüllenden Bleche liegen, und richtet sich nach der Kohlensäureentbindung, welche langsam und regelmäßig seyn muß; später legt man frische Kohlen hinzu und nähert dieselben immer mehr dem äußern Theile der Röhre. Sobald ein Theil des Gemenges aufhört Gas zu entbinden, so nähert man die Kohlen immer mehr, so daß endlich diese Stelle der Röhre roth glühend wird. Auf diese Weise befindet sich endlich die Röhre, wenn die Zersetzung vollendet ist, ihrer ganzen Länge nach in voller Glut.

Hat man eine sehr flüchtige Flüssigkeit zu analysiren, welche, wie oben erwähnt, in eine Kugel eingeschlossen ist, so legt man diese so, daß sie ungefähr 10 Centimeter weit von dem Blech und eben so weit von dem in eine Spitze ausgezogenen Theil der Röhre entfernt ist. Auf diese Weise ist es dann leicht, die Flüssigkeit in der Kugel zum Sieden

zu bringen, so daß sie sich gänzlich entleert, ehe noch die Zersetzung begonnen hat. Es reicht schon hin, wenn man zu dem Ende eine glühende Kohle an die Stelle der Röhre hält, in welchem sich die Kugel befindet. Die Flüssigkeit wird nun von dem nahe an der Spitze liegenden Oxyd absorbirt, und kann nachher sehr leicht zersetzt werden. Man bringt nach und nach das vor der Flüssigkeit liegende Oxyd zum Glühen; dadurch verflüchtigt sich jene von selbst, und zersetzt sich. Je nach Erforderniß nähert oder entfernt man die Kohlen, welche nahe an der Stelle der Röhre liegen, an der sich die Flüssigkeit befindet; man läßt sich hierin ganz von der Gasentbindung leiten.

2911. Man hat vier Kennzeichen, aus welchen sich beurtheilen läßt, ob die Verbrennung vollständig geschehen ist. Die Beschaffenheit des Gases, welches durch die Anwesenheit der theerartigen Dämpfe nebelig erscheinen kann; ihr Geschmack, der zuweilen empyreumatisch ist, obschon sie ganz hell und durchsichtig sind; eine Absonderung von Kohle auf dem reduzirten Antheil des Oxydes, welches der Substanz nahe liegt; endlich die Langsamkeit, mit der die Operation allmählig endet, obschon die Röhre in voller Glut sich befindet.

Analysirt man leicht verbrennliche Produkte, zu welchen alle Körper mit geringem Kohlen- oder Wasserstoffgehalt gehören, so zeigen sich die eben berührten Uebelstände nicht. Im entgegengesetzten Fall verbrennt nur ein Theil der Substanz; der andere Antheil erleidet eine eigentliche Destillation, bei der sich ölige, sehr kohlen- und wasserstoffhaltige Dämpfe bilden, welche ein so starkes Spannungsvermögen besitzen, daß sie mit dem kohlensauren Gase durch die ganze Röhre durchgehen. Daraus leuchtet von selbst ein, daß diese mit dem kohlensauren Gase gemengten Dämpfe sehr schwer verbrennlich sind. Selten sind diese Dämpfe aber in bedeutender Menge vorhanden, wenn man die oben angedeuteten Vorsichtsmaaßregeln anwendet. In ziemlicher Menge erscheinen diese Dämpfe dagegen, wenn die Röhren zu kurz sind, und die Temperatur zu niedrig ist, und dann verdichten sich dieselben gewöhnlich auch zu öligen Tropfen im käl-

tern Theil des Apparates. Jede Analyſe aber, bei der ſolche Uebelſtände ſich zeigen, die nothwendig zu Irrthümern führen, muß verworfen werden. Daſſelbe gilt von den Verſuchen, welche nebeliges Gas liefern, denn die Urſachen ſind dieſelben; beobachtet man aber die angegebenen Vorſichtsmaaßregeln, ſo zeigen ſich ſelten ſolche Uebelſtände; wenigſtens kann ich aus eigener Erfahrung ſagen, daß unter mehrern hundert Verſuchen dieſer Art mir nur zwei bis drei mißlungen ſind.

Wenn ſich nun dieſe unvollkommene Verbrennungen ohne Schwierigkeit vermeiden laſſen, ſo läßt ſich dieß doch nicht von denjenigen ſagen, die ebenfalls, obſchon in einem geringern Grade, nachtheilig werden und die zwar kein Oel oder weiße Dämpfe aber doch brenzliche Gaſe geben. Dieſer nachtheilige Umſtand zeigt ſich häufig bei der Analyſe von Subſtanzen, die ſehr reich an Kohlenſtoff und Waſſerſtoff ſind. Die ſich entbindenden Gaſe beſitzen dann einen leicht erkennbaren brenzlichen Geſchmack, ſelbſt wenn auch der nicht vollſtändig zerſetzte Antheil noch ſo gering war. Eines der beſten Mittel, um die Verbrennung richtig zu beurtheilen, beſteht darin, daß man das Gas durch Einathmen prüft. Hat das Gas einen auffallenden Geruch, ſo muß die Vorſicht bei dem anzuſtellenden Verſuch verdoppelt werden. Zuweilen kann man jedoch den hierdurch entſtehenden Irrthum ganz unbeachtet laſſen. Ein oder zwei Milligrammen von der brenzlichen Subſtanz können ſchon dem Gaſe einen Geſchmack ertheilen, allein ſie verändern das Reſultat der Analyſe nicht merklich. Demungeachtet aber iſt es doch nöthig, daß die Verſuche ſo oft wiederholt werden, bis endlich aller Geſchmack verſchwindet.

2912. Es ereignet ſich ziemlich oft, daß ein Theil der Kohle nicht verbrennt; dieſen Uebelſtand vermeidet man bei ſtarren Körpern dadurch, daß man ſie innig mit feinem und weichem Oxyd mengt; bei flüchtigen Subſtanzen aber iſt es ſchwierig, ein bequemes und ſicheres Mittel zu finden, um dieſem nachtheiligen Umſtand vorzubeugen, oder wenigſtens ihn zu erkennen.

Es giebt Fälle, wo die Kohle sich als schwarzer Staub auf dem reduzirten Kupfer ansetzt; in andern Fällen aber bemerkt man diese Erscheinung wiederum nicht. Im letztern Falle wird, glaube ich, die Unrichtigkeit der Analyse sich an andern Merkmalen erkennen lassen. Bei gehörig gelungener Verbrennung hört die Gasentbindung immer plötzlich auf; hat sich dagegen Kohle abgesetzt, so geht diese Entbindung längere Zeit fort, obgleich die Röhre glühend ist, weil nämlich dann die Kohle nach und nach verbrennt. Man darf daher eine Analyse, bei welcher diese Erscheinung sich zeigt, nie als vollkommen richtig ansehen.

Das Ulmin widersteht auf diese Weise sehr stark der Verbrennung; auch bei gewissen Oelen und ähnlichen Körpern findet man diese Erscheinung, und zwar besonders bei schweren Oelen, welche sehr kohlenhaltig aber wenig wasserstoffhaltig sind, wenn ihre Zersetzung durch Hitze allein bewirkt wird. In beiden Fällen besteht das einzige anwendbare Mittel darin, daß man mit der Verbrennungsröhre einen kleinen Apparat verbindet, aus welchem Sauerstoffgas in jene hinein geleitet werden kann, wenn das Kupferoxyd bereits aufgehört hat, oxydirend zu wirken. Ein kleines Retörtchen, welches geschmolzenes chlorsaures Kali enthält, und das man an den ausgezogenen Theil der Röhre anbringt, entspricht diesem Zwecke vollkommen. Man braucht dann nur dafür Sorge zu tragen, daß man beim Aufstellen des Apparates die Spitze der Röhre etwas stärker als gewöhnlich macht, und sie regelmäßig abbricht, wenn die Gasentwickelung von selbst aufhört. Erhält man die Röhre glühend, und leitet einen Strom Sauerstoffgas durch, so kann man sicher seyn, daß aller abgesetzter Kohlenstoff verbrennt.

Bei der Analyse eines Körpers wie z. B. des Ulmins könnte man füglich auch das chlorsaure Kali sogleich unten in die Röhre bringen, allein wenn man es mit flüchtigen Substanzen zu thun hat, so können hierdurch leicht sehr gefährliche Detonationen entstehen, die selbst durch die vorsichtigste Leitung des Feuers nicht immer vermieden werden könnten, wie mich die Erfahrung lehrte. Man muß deshalb diese Vorrichtung nicht in Anwendung bringen.

Wir wollen nun zeigen, wie bei der Analyse die einzelnen Elemente, welche in einem organischen Körper vorkommen können, quantitativ zu bestimmen sind.

2913. Stickstoff. Man muß stets erforschen, ob eine organische Substanz stickstoffhaltig ist, und durch denselben Versuch kann man zugleich auch das quantitative Verhältniß des Stickstoffs ausmitteln. Zu dem Ende bringt man auf den Boden einer grünen Glasröhre in a einige Grammen ganz reines und trocknes kohlensaures Blei. Darauf in b kommt Kupferoxyd, welches man mit Kupferdrehspänen mengt. Man mischt 2 bis 3 Decigrammen von der zu untersuchenden Substanz mit zehen oder zwölf Grammen Kupferoxyd, zu dem man etwas geglühte Kupferspäne zufügte. Dieses Gemisch wird nach c gebracht. Darauf nach d kommt nun Kupferoxyd mit geglühten Kupferspänen gemengt, und zuletzt in e reines Kupfer. Den mit e und d bezeichneten Theil der Röhre hüllt man in Blech ein; hierauf verbindet man die Röhre mittelst Kautschuck mit einer kleinen Pumpe h, an der sich eine 30 Zoll lange Glasröhre i befindet, welche man in eine Queckſilberwanne taucht. Zwischen den Ofen und die Kautschuckröhre bringt man zwei Blechschirme f.

Die Pumpe ist mit drei Hähnen versehen; bei dem Versuche aber wird nur einer gebraucht, die übrigen bleiben immer offen. Der Hahn r, der hierbei allein nützlich ist, wird anfangs geöffnet und mittelst der Pumpe wird nun der Apparat von Luft entleert. Ein verschiebbarer Eisendraht, der gleich einem Korkzieher gedreht ist, zeigt das Niveau des Queckſilbers an. Man verschließt den Hahn r und läßt dann den Apparat ruhig stehen. Hat sich nach Verlauf von einer Viertelstunde der Stand des Queckſilbers in der Röhre nicht verändert, so darf man daraus schließen, daß er luftdicht ist, und man kann nun den Versuch beginnen.

Man wendet nun die Röhre etwas und erhitzt einen Theil des kohlensauren Blei's mittelst einer Weingeistlampe, bis sich endlich Kohlensäure daraus entbindet. Diese verjagt die zurückgebliebenen Spuren von Luft, und fängt man in einer Glocke das Gasgemenge auf, so läßt sich die er-

zeugte Kohlensäuremenge ungefähr bestimmen. Man muß etwa 50 Kub. Centimeter Kohlensäure auffangen, um die noch vorhandene Luft auszutreiben. Ich entbinde gewöhnlich 200 bis 300 und zuweilen selbst das doppelte Quantum, wenn sehr stickstoffarme Substanzen zu untersuchen sind, und man bei der Analyse auch die leisesten Ursachen zu einem Irrthum vermeiden will.

Nach dieser Operation kann der Apparat als ganz von Luft gereinigt, angesehen werden. Man schreitet hierauf zur Zersetzung der Substanz. Zuerst bringt man auf die Wanne eine graduirte Glocke, welche 30 bis 40 Kub. Centimeter Aetzkalilauflösung von 45° Beaumé enthält, in welche die Gasröhre sorgfältig eingebracht wird.

Man erhitzt nun die Röhre bei e bis zum Glühen, hierauf auch bei d, und wenn sie gehörig glüht, erhitzt man auch das Gemenge bei c. Die sich entbindenden Gase treten in die Kalilösung, die Kohlensäure wird davon absorbirt, und der Stickstoff sammelt sich oben an der Decke der Glocke an. Man beendigt die Zersetzung, indem man zugleich dafür sorgt, daß die Gasentbindung langsam und regelmäßig stattfindet. Ist die Zersetzung vollendet, so legt man einige Kohlen an den Theil b der Röhre, und zuletzt in a. Zuweilen nämlich verdichten sich flüchtige Produkte bei b, und gewöhnlich sind dieß sehr stickstoffhaltige Körper denn man bemerkt dann, daß die Stickstoffmenge in der Glocke schnell zunimmt. Sobald alle Theile der Röhre, die Kupferoxyd enthält, glühen, schreitet man zur Zersetzung des kohlensauren Blei's selbst und entbindet so reines kohlensaures Gas, um aus dem Apparat die andern Gase auszutreiben. Nach zehen bis fünfzehn Minuten ist sodann aller Stickstoff in die Glocke übergegangen.

Die Glocke wird hierauf einige Zeit lang geschüttelt, um die Absorption der letzten Spuren von Kohlensäure zu begünstigen, und wenn das Gasvolum sich nicht weiter vermindert, so bringt man das Gas in eine andere, mit Wasser angefüllte Glocke, und ersetzt so das Aetzalkali und das Quecksilber durch Wasser. Man mißt nun das Gas, bringt so-

wohl die Wasserdämpfe, als auch die Temperatur und den Druck in Rechnung, und berechnet dann das Gewicht desselben.

Auf diese Weise läßt sich das Stickstoffgas hinreichend genau bestimmen. Man könnte sogar behaupten, daß das Resultat absolut genau ist, wenn, abgesehen von einem möglichen Irrthume beim Messen, nicht noch einige Ungewißheit über die Vollständigkeit der Verbrennung obwaltet. Der Stickstoff kann Ammoniak und Stickstoffoxyd bilden, ja es erzeugen sich sogar bisweilen kohlenhaltige Gase, welche vom Aetzkali nicht absorbirt werden. Alle diese Nachtheile verschwinden gänzlich, wenn die Verbrennung langsam vor sich geht, und die Röhre stark erhitzt wird.

Zuweilen muß man jedoch das an der Mündung der Verbrennungsröhre sich verdichtende Wasser mit Kurkuma- und Lakmuspapier prüfen; auch kann man durch Zulassen von etwas Luft untersuchen, ob das Stickstoffgas kein Stickstoffoxyd enthält. Giebt man Wasserstoff und Sauerstoff hinzu und läßt das Gemenge detonniren, so würde man Kohlensäure erhalten, wenn kohlenhaltige Gase vorhanden wären; diese Prüfung darf auch durchaus nicht unterlassen werden.

Hat man nur einige Uebung und Geschicklichkeit in diesen analytischen Arbeiten erlangt, so erhält man durch dieses Verfahren stets so sichere Resultate, als sie nur immer bei Bestimmung irgend eines gasförmigen Produktes erhalten werden können. Das Gelingen der Operation hängt ganz von der Verbrennung ab.

2914. Wasserstoff. Dieser kann, obschon mit etwas mehr Schwierigkeit, fast eben so genau bestimmt werden. Man kann die Substanzen in dieser Beziehung in zwei Klassen theilen. Die eine Klasse sind die fixen Körper, welche im leeren Raum kein Wasser verlieren; zur zweiten rechnet man dagegen die flüchtigen Stoffe, oder diejenigen, welche unter dem Rezipienten der Luftpumpe Wasser verlieren können.

Bei dem Erstern kann der Wasserstoffgehalt sehr genau bestimmt werden. Man verfährt dann bei der Verbren-

nung, wie oben erwähnt, nur daß man, wenn die Substanz keinen Stickstoff enthält, weder kohlensaures Blei noch metallisches Kupfer in die Röhre bringt; selbst wenn sie stickstoffhaltig ist, läßt man das kohlensaure Blei weg, wendet aber dagegen stets Kupfer an. Das verkorkte Ende der Röhre endigt sich in eine dicke gläserne Spitze von zwei Centimeter Länge.

Die also vorgerichtete Verbrennungsröhre wird mittelst einer Kautschuckröhre mit einer kleinen Pumpe verbunden. Die Spitze der Röhre steckt man in einen durchbohrten Kork, damit sie nicht so leicht zerbrechen kann, taucht sie dann in gesättigtes Salzwasser, welches in einer verzinnten Blechröhre a sich befindet, die man auf einen Ofen stellt.

Man schließt den Hahn p und öffnet den Hahn r; hierauf wird der Apparat mittelst der Pumpe von Luft entleert; Man bezeichnet leicht den Stand des Queckſilbers mittelst des Drahtschiebers g und schließt dann den Hahn r. Hat die Salzauflösung die Temperatur von 100° erreicht, so öffnet man den Hahn p, durch den die Luft eintreten kann. Die eindringende Luft aber muß durch die Röhre d gehen, welche, um dieselbe auszutrocknen, Chlorcalcium enthält. Nach Verlauf von einigen Minuten pumpt man die eingedrungene Luft wiederum aus und läßt aufs Neue frische Luft hinein. Man wiederholt dieselbe Operation zwölf bis fünfzehn Mal und schafft so alle am Oxyd oder am Glas adhärirende Luft hinaus, wenn man überhaupt nur alle Stoffe trocken und warm angewendet hat.

Man nimmt endlich die Röhre aus dem Salzbad und läßt sie erkalten, indem man den Hahn p offen läßt, so daß nur trockne Luft in die Röhre einströmen kann. Hierauf schafft man das Kautschuckrohr weg und verbindet den kleinen Apparat a, der Chlorcalcium enthält, unmittelbar mit der Verbrennungsröhre; man bewirkt dieß mittelst eines recht guten Korkes. Die Röhre wird mit Blech umgeben, und mit dem Schirme f versehen, hierauf schreitet man zur Verbrennung unter Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmaaßregeln. Ist dieselbe beendigt, und die Röhre noch glühend, so nimmt man die bei der Spitze liegenden Kohlen weg; so-

bald diese kalt ist, bricht man sie ab und verbindet mittelst einer Kautschuckröhre den kleinen, Chlorcalcium enthaltenden Apparat b mit der Glasröhre. Man zieht nun ganz langsam aus der Mündung c des Apparates Luft aus und bewirkt so, daß trockne Luft durch die Röhre streicht. Alle wäßerigen Dämpfe, die noch in derselben zurückgehalten werden konnten, müssen so nach der Röhre a gelangen, wo sie sich verdichten.

Das durch die Verbrennung erzeugte Wasser existirt in zweierlei Formen in der Röhre a. Ein Theil hat sich auf der Oberfläche der Chlorcalciumstücke abgesetzt, der andere ist im flüssigen Zustand in der kleinen Röhre, die in die Verbrennungsröhre hineinreicht. Zuweilen bleibt auch etwas Wasser in der Nähe des Korkes; in diesem Falle hält man einige glühende Kohlen daran, und zieht so lange Luft heraus, bis dieses Wasser gänzlich verschwunden ist. Sobald man die Gewißheit erlangt hat, daß alles Wasser in die tarirte Röhre gegangen ist, nimmt man diese vorsichtig ab, und bringt sie auf die Waage. Der sich ergebende Gewichtsüberschuß zeigt das Gewicht des Wassers und aus diesem wiederum läßt sich ganz genau der Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz berechnen.

Obschon die Erfahrung bisher gelehrt hat, daß die Korke keinen nachtheiligen Einfluß auf die Analyse äußern, so kann man es doch zuweilen mit Substanzen zu thun haben, welche die äußerste Genauigkeit bei Bestimmung des Wasserstoffs erfordern; und dann darf kein Kork angewendet werden. In einem solchen Falle zieht man die Röhre, nachdem man das Gemenge und die andern zugehörigen Stoffe hineingebracht hat, zu einer Spitze aus, und stellt den Apparat zusammen, wie es die Figur zeigt.

Die Operation wird wie in dem vorhererwähnten Falle ausgeführt; sobald sie aber vollendet ist, schneidet man die Spitze bei o ab, und wägt zuvor die Röhre mit Chlorcalcium nebst dieser Spitze; hierauf macht man diese los, trocknet sie und bestimmt ihr Gewicht. Zieht man dieses Gewicht vom erstern ab, so bekommt man das Gewicht des

Wassers ganz genau, wenn überhaupt die Verbrennung gehörig statt gefunden hat.

2915. Hat man flüchtige Substanzen zu analysiren, oder solche, welche im luftentleerten Raume ihr Wasser verlieren, so läßt sich der Wasserstoffgehalt nicht so genau bestimmen, und es kommt dabei auch viel auf die Geschicklichkeit des Experimentators an. In diesem Falle mußte man auf folgende Weise verfahren. Man glüht die Kupferoxyde zuvor aus, und erhitzt das metallische Kupfer, welches man bei stickstoffhaltigen Substanzen anwenden muß bis auf 100°. Die Kupferoxyde werden in zwei Metallschälchen geschüttet, und sobald sie ungefähr nur noch 100° heiß sind, bedient man sich derselben zum Reinigen der Röhre und der Reibschaale, und setzt den zu diesen Operationen verwendeten Antheil bei Seite. Hierauf bringt man unten in die Röhre die noch heißen Oxyde, macht dann das Gemenge mit mäßig warmem Oxyd, und giebt dann noch warme Oxyde darauf. Auch das Kupfer wird noch warm in die Röhre gethan, und hierauf fügt man sogleich ohne Zeitverlust die Röhre mit dem Chlorcalcium daran. Man macht dann die Blechhülle und schreitet zur Verbrennung.

Hat man nur einige Uebung in diesen Arbeiten erlangt, so erhält man immer genaue Resultate auf diese Weise. Ich wende das Auspumpen der Röhre selbst in solchen Fällen an, wo die Substanzen hygrometrisch sind, und diese Operation vertragen können. Durch viele vergleichende Versuche habe ich gefunden, daß man für dieselbe Substanz gleiche Resultate durch diese zwei Methoden erhält.

Hat man endlich eine sehr flüchtige Substanz zu analysiren, so muß man das Oxyd, womit diese umgeben werden soll, unter eine Glocke thun, neben einer Schale mit konzentrirter Schwefelsäure, und es darunter bis zum vollkommenen Erkalten lassen.

Weiter unten wird gezeigt werden, daß die Bestimmung des Wassers und des Kohlenstoffs gleichzeitig geschehen kann, wodurch die Untersuchung abgekürzt wird, ohne daß es der Genauigkeit Eintrag thut.

2916. Kohlenstoff. Bis jetzt kennt man zur Bestimmung des Kohlenstoffs zwei Verfahrungsarten. Die erste beruht darauf, daß man das Volum der Kohlensäure bestimmt; bei der zweiten Methode absorbirt man das Gas durch Aetzkali und wägt dieses. Die letztere Methode ist vorzuziehen.

Soll die erzeugte Kohlensäure genau gemessen werden, so müssen viele Vorsichtsmaaßregeln beobachtet werden, die man häufig vernachlässigt. Sie sind zwar von geringem Interesse, wenn man einfach zusammengesetzte Substanzen analysirt, denn dann können leichte Fehler die chemischen Formeln nicht wesentlich ändern; wenn aber die Atomzahl des in der Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs sehr beträchtlich ist, so müssen schon die leisesten Irrthümer die Formeln modifiziren, und die Resultate unrichtig machen.

Der Apparat besteht aus der Verbrennungsröhre a, die wie gewöhnlich beschaffen ist; aus der Glasröhre b, welche das Gas in eine graduirte Glocke c leitet; ferner aus einem Zylinderglas d d, welches mit Queckſilber gefüllt ist, und endlich aus einem irdenen Gefäß e e, welches Wasser enthält. Der Ofen und der Gasometer sind durch zwei Schirme f f von einander getrennt, die entweder aus Pappdeckel oder aus Leinwand seyn können.

Ehe man die beiden Röhren miteinander verbindet, läßt man die Glocke so weit herab, daß sie ungefähr 8 bis 10 Kub. Centimeter Queckſilber aufnimmt. Man bindet dann die Kautschuckröhre fest, und gleicht das Niveau des Queckſilbers in der Glocke mit dem äußern ab. Hierauf mißt man die Luft, welche sich noch in der Glocke befindet, wobei man genau die Temperatur bestimmen muß. Die Verbrennung wird nun wie gewöhnlich vorgenommen, indem man mäßiges Feuer giebt, damit die Röhre sich nicht biegt, oder etwa an das umhüllende Blech anschmilzt, in welchem Falle sie leicht beim Erkalten zerspringen könnte. Am besten ist es, wenn man die Röhre gar nicht mit Blech umhüllt. In dem Maaße als die Verbrennung fortschreitet, hebt man die Glocke höher, damit kein unnöthiger Druck statt findet,

wodurch die Röhre leicht ihre Form verlieren könnte. Ist die Verbrennung vollendet, so zieht man die glühenden Kohlen zurück. Nach einer Viertelstunde ist die Röhre hinreichend erkaltet, so daß sie in Wasser getaucht werden kann. Sie nimmt nun bald ihre frühere Temperatur wieder an, und das darin enthaltene Gas kann jetzt gemessen werden. Zieht man vom Gesammtvolum die Luft ab, welche man bei Beginn des Versuches in der Glocke gelassen hatte, so erhält man das Volum der feuchten Kohlensäure bei einem bekannten Druck und bestimmter Temperatur; daraus wird dann durch Rechnung der Kohlenstoffgehalt gefunden.

2917. Bei dieser Bestimmung können nur dann genaue Resultate erhalten werden, wenn man auf folgende Weise verfährt:

1) Man muß das Gas bald nach geendigter Verbrennung messen. Nach zwölf Stunden würde z. B. schon ein Verlust statt gefunden haben. Wollte man vier und zwanzig Stunden warten, so wäre der Verlust noch größer, und in acht Tagen würde endlich alle Kohlensäure verschwunden seyn, was davon herrührt, daß das Kupferoxyd sich nach und nach mit der Kohlensäure verbindet. Man muß daher das Gas messen, so lange es noch nicht merklich auf das Kupferoxyd einwirkt.

2) Es ist nöthig, daß man den Gasometer vom Ofen entfernt hält, Schirme dazwischen bringt und ihn mit Wasser umgiebt, weil sonst die Temperatur des Queckſilbers steigt, wenn man diese Vorsichtsmaaßregeln vernachläßigt. Wollte man so lange warten, bis er von selbst gänzlich erkaltet, so würde das Kupferoxyd in der Zwischenzeit reagiren, und die Analyse würde ein unrichtiges Resultat geben. Aus demselben Grunde sucht man die Röhre schnell auf ihre anfängliche Temperatur zurückzubringen, indem man sie in Wasser von derselben Temperatur taucht.

3) Muß man beim zweiten Messen des Gases wieder etwas Queckſilber in die Gasometerglocke geben, so daß sein Niveau genau dasselbe wie bei der ersten Messung ist, auſserdem wünde ein Theil der frei gewordenen Röhre, welche

das Gas enthält, das scheinbare Volum der Kohlensäure um ihr eigenes Volum vermehren.

4) Man muß endlich den Versuch so einrichten, daß man wenigstens 150 bis 200 Kubikcentimeter kohlensaures Gas erhält, wenn die Substanz ein bedeutendes Atomgewicht hat, und selbst bis auf 500 bis 600 Kubikcentimeter es zu steigern suchen, wenn das Atomgewicht 3000 bis 4000 erreicht, denn dann kann ihre Formel sehr verwickelt werden.

Es ist dieß um so nothwendiger, weil stets ein kleiner Fehler bei diesem Verfahren sich dadurch einschleicht, daß das reduzirte Kupfer oder die Substanz selbst etwas Sauerstoff aus der Luft absorbirt. Man bestimmt daher leicht den Kohlenstoff etwas zu niedrig, und wenn dieß bisher häufig unbemerkt blieb, so erklärt sich das nur daraus, weil man nicht sorgfältig genug jede Temperaturerhöhung des Glases und Queckſilbers zu vermeiden suchte. Da der Fehler, welcher aus der Absorption einer kleinen Menge Sauerstoffs entsteht, als konstant zu betrachten ist, so wird derselbe auf die Richtigkeit des Hauptresultates um so weniger Einfluß äußern können, jemehr man Kohlensäure zu erzeugen sucht.

5) Man muß endlich noch enge graduirte Glocken anwenden, und sie genau in senkrechter Richtung halten, indem man sie an einem Eisenstabe befestigt, den man nach Belieben hinauf oder herabschieben kann.

2918. Hat man alles mit der nöthigen Vorsicht vorgerichtet, so ist die Analyse leicht, und liefert ein genaues Resultat. Aus vergleichenden Versuchen ergab sich jedoch, daß es vorzuziehen ist, die Kohlensäure zu wägen, und zwar aus zwei sehr triftigen Gründen.

1) Weil die Wage eher ein Milligramm anzeigt, als das Maaß einen Kubikcentimeter.

2) Weil die Röhre beim Wägen so heiß als möglich gemacht werden kann, so daß die Verbrennung aufs vollständigste statt findet. Aus diesem Grunde muß es jedem, in der organischen Analyse erfahrenen Chemiker einleuchten, daß diese Methode bei Weitem vorzuziehen ist. Alle Analysen werden dadurch leichter und sicherer, denn die Verbrennung muß stets vollkommen seyn, welche Substanz man immer zu analysiren hat.

Unter allen Vorrichtungen, mittelst welcher die Wägung des kohlensauren Gases geschieht, verdient eine in jeder Hinsicht den Vorzug, nämlich diejenige, welche sich auf die Anwendung des sinnreichen, von Liebig erfundenen Absorptionsapparates gründet. Man verfährt hierbei folgendermassen.

Die Verbrennungsröhre a wird gerade so vorgerichtet, wie es bereits oben angegeben worden. Hieran paßt man mittelst eines ganz guten Korkes die Röhre mit Chlorcalcium b. Mit dieser verbindet man wiederum den Verdichtungsapparat von Liebig c. Dieser Apparat besteht aus einer Röhre mit fünf bauchförmigen Erweiterungen, wie es die Figur anzeigt.

Man bringt in den Kondensator konzentrirte Aetzkalilösung von 45° Beaumé, und zwar so viel, daß das Gas, indem es die horizontalen Kugeln passirt, stets gezwungen ist, die Flüssigkeit zu verdrängen, um von der ersten in die zweite und von der zweiten in die dritte zu gehen. Tritt es aus dieser letztern, so muß es noch eine Flüssigsäule passiren, ehe es in die letzte Kugel gelangt, was nicht ohne Oscillation geschehen kann, wodurch das Waschen des Gases beendigt wird.

Eine mehr oder minder starke Neigung ist immer erforderlich, damit der Apparat um so leichter in Thätigkeit erhalten werde; man giebt ihm dieselbe, indem man den Hacken m mehr oder weniger herabläßt, wodurch der Arm o niederzusinken genöthigt wird. Der Arm n steht fest und kann sich nur in so weit bewegen, als es die Biegsamkeit der Kautschukröhre erlaubt, die ihn mit der zur Aufnahme des Chlorcalciums bestimmten Röhre verbindet.

Ist der Apparat also zusammengestellt, so schreitet man wie gewöhnlich zur Verbrennung und das erzeugte Wasser verdichtet sich dann am Chlorcalcium und die Kohlensäure im Aetzkali, so daß endlich der Stickstoff nur allein fortgeht, wenn die Substanz etwas davon enthält. Sobald die Verbrennung beendigt ist, so hört die Gasentbindung auf und das Kali steigt nun nach der Kugel p empor, die bisher leer

geblieben war. Man bricht die Spitze der Verbrennungsröhre ab, und fängt an, sogleich schwach aus der Röhre r Luft auszuziehen. In demselben Augenblick verbindet ein Gehilfe die Röhre o, in der sich Chorcalcium befindet, mit der eben abgebrochenen Spitze, damit die ausgezogene Luft trocken bleibt, und keine Feuchtigkeit von außen in den Apparat dringen kann. Diese letztere Vorsichtsmaaßregel kann man auch unterlassen, allein dann fällt der Wassergehalt etwas zu hoch aus. Die Luft, welche zur Reinigung des Apparates angewendet wird, sey es nun Wasserdampf oder Kohlensäure, bringt 8 bis 15 Milligrammen Wasser hinein, wenn jener nicht ausgetrocknet worden worden ist. Bei den meisten Analysen kann man diesen Irrthum unberücksichtigt lassen; andere dagegen würden ganz fehlerhaft ausfallen, wenn man nicht darauf Rücksicht nehmen wollte.

Der Liebig'sche Apparat vereinfacht die organische Analyse so sehr und giebt so genaue Resultate, daß er als eine der schätzbarsten Acquisitionen zu betrachten ist, welche die analytische Chemie seit langer Zeit gemacht hat.

2919. Man kann als gewiß annehmen, daß die Kohlensäure vollständig durch das Aetzkali absorbirt wird, selbst wenn man sehr stickstoffreiche Substanzen zu analysiren hat. Liebig hat sich direkte davon überzeugt und die tägliche Erfahrung bestätigt dieses wichtige Resultat. Obgleich also die Kohlensäure entweder zu Anfang oder gegen Ende der Operation, noch mit viel Luft gemengt, in den Apparat gelangt, so wird sie doch ganz vollständig absorbirt.

Uebrigens muß bei einer stickstoffhaltigen Substanz die Gasentbindung stets langsam seyn, damit die Absorbtion erleichtert werde. Enthält dagegen der zu analysirende Körper keinen Stickstoff, so wird die Kohlensäure so leicht absorbirt, daß gewöhnlich die Blasen alle schon in der ersten Kugel verschwinden, ohne daß etwas davon in die zweite Kugel gelangt, wenn nämlich die Luft einmal aus dem Apparat gänzlich ausgetrieben ist. Aus dem schon angegebenen Grunde ist es also gut, wenn die Verbrennung anfangs langsam geht, und wenn man gegen das Ende die Luft auch langsam auszieht.

Da man den Kondensator und die Röhre mit Chlorcalcium vor dem Versuche tarirt, so läßt sich ganz einfach aus dem Gewichtsüberschuße, der sich nachher ergiebt, das Gewicht der Kohlensäure und des Wassers finden.

2920. Gut ausgewählte Korkpfropfe entlassen kein Gas; zuweilen aber können Fehler in denselben seyn und dann kann leicht das Resultat der Analyse zweifelhaft werden; da hierbei immer ein bedeutender Druck zu überwinden ist, so muß man auch äußerst sorgfältig dabei zu Werke gehen.

Um jeden Irrthum zu beseitigen, ist es sehr zweckmäßig, wenn man die Korkoberfläche mit geschmolzenem Kautschuck einreibt; dadurch widersteht der Kork vollkommen, wenn er etwas fehlerhaft seyn sollte. Der Kautschuck verträgt auch eine so hohe Temperatur, daß das in der Nähe des Korkes befindliche Wasser sich verflüchtigen kann, ohne daß aus jenem ein Gas sich entbände, was auch unerläßlich ist. Wendet man Kautschuck an, so wird der Kork so schlüpfrig, daß durch das Anhängen des Kondensators jener leicht, während der Operation, aus der Röhre gezogen werden könnte; man muß deshalb den Kork mittelst Draht an dieselbe befestigen.

2921. Was die Menge der zu einer Analyse anzuwendenden Substanz betrifft, so läßt sich hierüber nichts allgemein Gültiges bestimmen, denn das Quantum muß je nach Umständen verschieden seyn. Einige Substanzen sind in so einfachem stöchiometrischen Verhältniß zusammengesetzt, daß schon weniger genau angestellte Analysen ein richtiges Resultat geben; andere wiederum aber haben so komplizirte Formeln, daß selbst äußerst sorgfältig gemachte Analysen noch gerechte Zweifel lassen und man über die entsprechende Formel nicht einig werden kann.

Um sichere Resultate bei jeder Analyse organischer Körper zu erhalten, muß man immer so viel Substanz verbrennen, daß man wenigstens erhält:

30 bis 40 Kub. Centimeter Stickstoffgas
150 bis 400 — — — Kohlensäure, wenn man diese dem Volum nach bestimmt.

0,500 bis 1,500 Grammen Kohlensäure, wenn man sie wägt.
0,100 bis 0,200 Grammen Wasser.

Es werden sonach von verschiedenen Stoffen nicht immer gleiche Mengen zur Analyse verwendet; ja man nimmt von demselben Stoff nicht stets ein gleiches Quantum, so bald man die verschiedenen Bestandtheile quantitativ bestimmen will.

Besonders muß man dringend empfehlen, die Menge der zu analysirenden Substanz zu steigern und zwar soweit, daß man ein bis zwei Grammen Kohlensäure erhält, wenn sich's um Körper wie z. B. die Fettsäuren oder ähnliche Stoffe handelt, deren Formeln so beschaffen sind, daß die Anzahl der Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome schon durch einfache Beobachtungsfehler, die sich bei gewöhnlichen Analysen einschleichen, variiren können. Hat man gute Wagen, so zieht man es vor, mehr Sorgfalt auf die Analyse zu verwenden, und dagegen das Gewicht der Substanz nicht über 0,300 oder 0,400 zu steigern, so daß die vollständige Verbrennung dadurch erleichtert wird.

Um übrigens eine Analyse genau zu kontrolliren, muß man sie dreimal unter gleichen Umständen wiederholen, so daß man das zu analysirende Quantum immer steigert, und zwar in dem Verhältniß wie 0,200, 0,400 und 0,600. Man entdeckt dann leicht diejenigen Fehler, welche allein auf Rechnung der Methode kommen, und die nie bemerkt werden würden, wenn man stets gleiche Mengen von der Substanz anwenden wollte.

Capitel II.

Bestimmung der relativen Atomzahl, welche eine organische Substanz enthält.

2922. Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, wie man bei der Analyse organischer Körper verfährt, und folglich auch wie man das quantitative Verhältniß der einzelnen Bestandtheile derselbe daraus ableitet. Aus dieser Analyse allein aber läßt sich die Atomzahl noch nicht ausmitteln, und folglich auch das gefundene approximative Verhältniß nicht auf seinen wahren Werth zurückführen.

Es muß auch das Atomgewicht der Substanz bekannt seyn, mag man es nun aus der Analyse einer ihrer Verbindungen, oder aus der Dichtigtigkeit des Dampfes, oder endlich aus der sorgfältigen Prüfung ihrer Reactionen bestimmt haben.

In dieser Hinsicht kann man die organischen Stoffe eintheilen in Säuren, Basen, flüchtige und fixe neutrale Körper. Diese vier Abtheilungen erheischen die Anwendung verschiedener analytischer Methoden, die wir hier nun näher beschreiben wollen. Zugleich soll auch das Verfahren angegeben werden, welches man zur Austreibung desjenigen Wassers anwendet, welches den Substanzen entzogen werden kann, ohne daß sie eine chemische Veränderung erleiden; es muß dasselbe vorher weggeschafft werden, weil es leicht Irrthum veranlassen kann.

2923. Bei den Säuren bemerkt man hinsichtlich des Wassers sehr verschiedene Eigenschaften; im Allgemeinen aber darf man behaupten, daß sie fast alle Wasser enthalten. In einigen findet man Krystallisationswasser, welches

sie bei 100 bis 120° verlieren; andere dagegen enthalten keines. Gewöhnlich enthalten sie fast alle chemisch gebundenes Wasser, welches durch die üblichen Entwässerungsmethoden nicht fortgeschafft werden kann. Will man diese Säuren ganz wasserfrei darstellen, so muß man sie in Salze verwandeln; die Basis ersetzt dann, indem sie die Säuren sättigt, das Wasser und treibt es aus, so daß, wenn man die geeignete Basis gewählt hat, auch das neugebildete Salz durchaus kein Wasser mehr gebunden zurückhält. Es ist so wesentlich, die eigentliche reine wasserfreie Säure zu analysiren, daß man sehr sorgfältig diejenigen Basen aufsuchte, welche mit Säuren wasserfreie Salze zu bilden im Stande sind. Besonders gut eignen sich das Silber- und Bleioxyd hierzu. Man wählte daher vorzugsweise beide Oxyde bei allen Analysen, welche, um die wahre Natur der wasserfreien Säuren kennen zu lernen, sorgfältig analysirt wurden. Man kann zu dem Ende mehrere Methoden anwenden, welche wir nun näher beschreiben wollen.

Das erste Verfahren besteht darin, daß man ein bestimmtes Quantum Säure mit überschüssigem Bleioxyd zusammenbringt. Hierauf wird das Gemenge mit Wasser erwärmt, bis die Säure vollkommen neutralisirt ist, und dann die Masse im Wasserbad getrocknet, so daß das Gewicht derselben sich nicht mehr verändert. Man kennt nun das Gewicht der Säure und des Bleioxydes; der Verlust zeigt die Wassermenge an, welche die Säure enthielt. Dieser Versuch gelingt stets, wenn man fein zerriebenes Bleioxyd nimmt, welches weder Mennige noch kohlensaures Blei enthält. Man bringt in einen kurzhalsigen Kolben zehen bis zwölf Grammen Bleioxyd nebst einem starken Platindraht, der zum Umrühren bestimmt ist. Hierauf wägt man das Ganze und fügt dann ein bis zwei Grammen genau gewogene Säure hinzu. Man gießt jetzt Wasser in den Kolben, so daß sich ein flüssiger Brei bildet, und setzt dann jenen in ein kochend heißes Wasserbad, indem man dabei von Zeit zu Zeit umrührt, damit die Verbindung um so leichter statt finde. Sobald die Flüssigkeit neutral ist, dampft man das Wasser

ab, während man den Kolben in ein kleines Sandbad stellt, welches gerade so stark erhitzt wird, daß das vorhandene Wasser kocht. Indem man nun ohne Unterlaß umrührt, und den Kolben ungefähr in einem Winkel von 45° geneigt hält, vermeidet man das Stoßen, oder wenigstens kann dann nichts aus dem Kolben herausgeschleudert werden. Sobald die Masse trocken erscheint, bringt man den Kolben auf die Waage und bestimmt nun den Gewichtsverlust, der stattgefunden hat. Hierauf bringt man ihn aufs Neue in ein siedendheißes Wasserbad, rührt wieder eine Zeit lang um und wägt nun zum zweiten Mal. Ist der Verlust derselbe, so kann man den Versuch als beendigt ansehen.

Auf diese Weise findet man den Wassergehalt der Säure, den dieselbe nun verloren hat, und man kann hiernach die Analyse derselben berichtigen und aus der wasserhaltigen Säure die Zusammensetzung der wasserfreien Säure berechnen. Einige Ungewißheit bleibt jedoch immer noch, denn die Wassermenge, welche eine Säure verlieren kann, ist nach dem Zustand der Säure verschieden, und es läßt sich die entsprechende Atomzahl nicht immer im Voraus bestimmen.

Ist eine Säure ihrer Natur nach nicht wasserfrei, so findet man gewöhnlich, daß sie ein Atom Wasser zurückhält, nachdem sie bei 100 bis 120° getrocknet worden ist; dieses Atom Wasser aber wird frei, sobald die Säure mit Bleioxyd sich verbindet.

Man zieht daher immer vor, ein reines Bleisalz darzustellen, dieses sehr genau zu trocknen, und sucht dann das quantitative Verhältniß zwischen Säure und Basis sehr scharf zu bestimmen; endlich macht man die Analyse des Salzes gerade so, als wenn man es nur mit irgend einer rein organischen Substanz zu thun hätte. Durch den ersten Versuch findet man das Mischungsverhältniß zwischen Säure und Basis und daraus wieder das Atomgewicht der Säure oder auch ein Multiplum oder Submultiplum desselben. Der zweite Versuch lehrt die Natur und die Elementarmischung der wasserfreien Säure kennen. Sind diese beiden Versuche gehörig angestellt worden, so bekommt man Zahlen, die gleich

den Atomgewichten der Elemente sind, und deren Summe, indem sie durch ganze Zahlen ausgedrückt wird, mit dem Atomgewicht der Säure übereinstimmt, während zugleich ihr arithmetisches Verhältniß ganz mit dem zusammentrifft, welches durch die Analyse der Säure selbst gefunden wird. Entspricht eine Analyse dieser doppelten Bedingung, so bürgt dieß mehr für ihre Genauigkeit, als wenn man die Elementaranalyse nur allein zu Hilfe nimmt, und man hat dann in der Bestimmung des Atomgewichts eine Kontrolle, welche oft auf verschiedene Irrthümer führt, die sich bei solchen Untersuchungen einschleichen, und nur zu oft selbst dem aufmerksamsten Beobachter entgehen.

2924. Die Bereitung des zur Analyse bestimmten Bleisalzes ist mit Schwierigkeiten verbunden, und erfordert eine sehr vorsichtige Behandlung, wenn man es rein und stets von gleicher Mischung herstellen will. Mit Ausnahme einiger besondern Fälle, auf welche wir später zurückkommen werden, verfährt man dabei im Allgemeinen folgendermassen.

Man bildet zuerst mit der Säure, welche analysirt werden soll, ein ganz neutrales Natron- oder Kalisalz, und sorgt dafür, daß die angewandten Stoffe durchaus frei von Schwefelsäure oder Salzsäure sind. Zugleich löst man krystallisirtes salpetersaures Blei in lauwarmem Wasser auf, und filtrirt nun die beiden Flüssigkeiten. Man gießt hierauf unter beständigem Umrühren mit einem Glasstab tropfenweise das salpetersaure Blei zu der in einer Schale befindlichen Auflösung des organischen Salzes. Beide zersetzen sich nun gegenseitig und es erfolgt gewöhnlich sogleich ein Niederschlag. Sobald man die Fällung fast für beendigt halten darf, hört man mit dem Zutröpfeln auf, denn man muß immer eine Portion des unzersetzten organischen Salzes in der Auflösung lassen. Man läßt nun das Gemenge einige Stunden ruhig stehen, gießt dann die helle Flüssigkeit ab, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, und wäscht diesen so lange aus, als die durchlaufende Flüssigkeit noch beim Verdampfen einen merklichen Rückstand hinterläßt.

Im Allgemeinen liefert diese Methode ein neutrales wasserhaltiges Bleisalz, welches aber bei 100 bis 120° ge-

trocknet, seinen ganzen Wassergehalt verliert. Zuweilen kann dieses Salz schneller und so bereitet werden, daß es sich leichter auswaschen läßt. Zu dem Ende aber ist es nöthig, daß es der Einwirkung des kochenden Wassers widersteht. Man kocht dann die Auflösung des organischen Salzes, gießt das salpetersaure Blei unter Beobachtung der bereits oben erwähnten Vorsichtsmaaßregeln hinein und erhält nun sogleich ein wasserfreies Bleisalz, welches sehr dicht, körnig und sandig ist, und deshalb viel leichter als das voluminöse hydratische Salz ausgesüßt werden kann, welches oft eine gallertartige Masse bildet, die das Wasser äußerst schwierig durchläßt.

2925. Da es auch Bleisalze giebt, welche das kochende Wasser zersetzt, so ist natürlich die Bereitung derselben mit Schwierigkeiten verbunden. Mehrere organische Bleisalze nämlich zersetzen sich beim Auswaschen in saure und basische Salze. Bald zeigt sich diese Wirkung schon in der Kälte, bald ist kochendes Wasser dazu erforderlich, und endlich findet sie selbst in diesem letzten Falle häufig nicht statt.

Es läßt sich sehr leicht bestimmen, ob das erhaltene Bleisalz einer solchen Zersetzung unterworfen ist, und zwar, wenn bei ungewöhnlich lange fortgesetztem Auswaschen das ablaufende Wasser stets noch freie Säure oder Spuren von Bleisalzen enthält, und wenn besonders die wiederholte Analyse gleichartiger, aber gesondert dargestellter Niederschläge nicht immer konstante Resultate giebt. Nie darf man sich auf eine einzige Analyse verlassen, oder auf Analysen, welche mit dem nämlichen Bleisalz angestellt worden; man muß im Gegentheil mehrere Portionen des Salzes abgesondert, bereiten, auswaschen und jede für sich analysiren, um die Resultate mit einander vergleichen zu können. Ist das Salz leicht veränderlich, so erhält man Zahlen, die durchaus nicht mit einander übereinstimmen.

Hat man es mit Salzen zu thun, welche schon durch kaltes Wasser zersetzt werden, so muß man, wenn es ihre Natur erlaubt, den Alkohol bei Bereitung derselben anwenden. Man kann so neutrale Salze darstellen, unter Umständen, welche die Anwendung des Wassers nicht gestatten.

Einige Chemiker ziehen das essigsaure Blei dem salpetersauren vor; andere bringen die organische Säure mit einer Auflösnng von Drittel essigsaurem Blei zusammen. Diese Methoden können allerdings in gewissen Fällen sehr zweckmäßig seyn, allein im Allgemeinen muß man immer durch vorläufige Versuche die Natur der Reagenzien zu bestimmen suchen, welche für jede besondere Säure sich am besten eignen.

2926. Es giebt nur sehr wenig Fälle, wo die Säure mit dem Bleioxyd ein neutrales lösliches Salz bildet. Die Bereitung unterliegt in diesem Falle keiner Schwierigkeit, und fast immer verliert dann das Salz bei 120° seinen ganzen Wassergehalt.

Man kann das Austrocknen dieser Salze sehr beschleunigen, wenn man sie neben einer Schale mit konzentrirter Schwefelsäure unter den Rezipienten der Luftpumpe bringt. Thut man das Bleisalz in eine Röhre, welche man in ein Sandbad von 120° Wärme steckt und bringt das Ganze unter den Rezipienten, so findet das Austrocknen eben so vollkommen statt, als es ausserdem erst nach Verlauf von mehreren Stunden der Fall seyn könnte. Hält das Salz noch Wasser zurück, so läßt sich annehmen, daß dieses durch kein anderes Mittel sich fortschaffen läßt. Statt der Luftpumpe kann man auch einen Strom trockne Luft anwenden. Die Figuren zeigen die einfachste Einrichtung, welche man dem Apparat, in dem sehr häufig vorkommenden Fall geben kann, wo sichs um Austrocknung eines zu analysirenden organischen Körpers handelt. Die Apparate bedürfen keiner weitern Erklärung. Man sieht sogleich, daß man mittelst des Hahnes oder des Hebers a, Luft durch die Röhre b strömen lassen kann, welche die Substanz enthält und in einem Marienbad sich befindet, das bis 100, 120 oder selbst bis 150° erhitzt werden kann; die Luft strömt dann, nachdem sie eine Röhre mit Chlorcalcium passirt hat, ganz trocken hinein.

2927. Sobald das Bleisalz trocken ist, wägt man schnell ein oder zwei Grammen, die man zur Analyse bestimmt. Zuweilen absorbiren diese Produkte sogar während des Ab-

wägens Feuchtigkeit; in diesem Falle muß man durch sehr schnelles Wägen diese Veranlassung zu einem Fehler zu vermeiden suchen. Gewöhnlich wägt man das Salz in demselben Schälchen, in welchem die Zersetzung vorgenommen werden soll. Diese kann auf verschiedene Weise geschehen, während die Resultate doch ziemlich mit einander übereinstimmen. Berzelius bringt die Substanz in ein Uhrglas, welches man gelinde über der Weingeistlampe erhitzt. Das organische Salz fängt nun Feuer, sobald es einen gewissen Hitzgrad erreicht hat, und brennt dann wie Zunder, so daß man selbst die Lampe wegnehmen kann, sobald nur an irgend einem Punkt die Entzündung stattgefunden hat. Auf diese Weise geschieht sie langsam und ohne daß etwas herausgeschleudert werden könnte. Wollte man während der Verbrennung auch die Weingeistlampe gleichzeitig noch anwenden, so würde leicht durch das allzurasche Verbrennen ein Theil des Rückstandes herausgeworfen werden können. Ist die Verbrennung beendigt, so besteht der Rückstand aus Bleioxyd und metallischem Blei. Man wägt ihn nun und übergießt ihn mit reiner Essigsäure, welche das Oxyd auflöst. Das rückständige Blei wird ausgesüßt, getrocknet und gewogen. Berechnet man die ihm entsprechende Oxydmenge, und addirt sie zu dem in der Essigsäure aufgelösten, so erhält man die Gesammtmenge von Bleioxyd und daraus läßt sich dann leicht das Gewicht der organischen Säure berechnen, die damit verbunden war.

Man kann auch das Bleioxyd in schwefelsaures Blei verwandeln, und darf dann nur das Bleisalz in einer dünnen Platinschale wägen. Dann übergießt man dasselbe mit Alkohol, dem man etwas mehr Schwefelsäure zusetzt als zur Zersetzung des Salzes erforderlich ist. Hierauf zündet man den Alkohol an, und läßt ihn ganz abbrennen; die hierdurch erzeugte Hitze bewirkt eine Zersetzung des Salzes, wobei dann fast immer auch die Säure selbst verbrennt. Mittelst eines Löthrohrs dirigirt man die Flamme einer Weingeistlampe in das Schälchen, um die Zersetzung zu beendigen, oder um den Ueberschuß an Schwefelsäure zu verjagen. Verfährt man hierbei mit der nöthigen Vorsicht, so

ist die Masse bald so trocken, daß man die Schale unten erhitzen kann, ohne daß vielleicht etwas davon herausgeschleudert werden könnte. Sollte das rückständige Bleisulphat nicht weiß seyn, so fängt man die Operation aufs Neue an und dann bekommt man ein sehr weißes und reines Salz, dessen Gewicht man nun bestimmen kann. Ist die zu bestimmende Säure flüchtig, so darf man nicht mehr Alkohol nehmen, als bloß zur Benetzung der Substanz nöthig ist, wodurch diese dann an allen Punkten leichter von der Schwefelsäure angegriffen wird.

Durch diese Versuche findet man das Verhältniß, in welchem die Säure sich mit Bleioxyd verbindet, und durch einen Proportionalansatz findet man daraus die Säuremenge, welche einem Atom Bleioxyd entspricht; diese Menge ist dann das Atomgewicht der Säure, oder wenigstens ein Multiplum oder Submultiplum dieses Gewichtes.

Kennt man das Gewichtsverhältniß, in welchem der organische Körper in dem Bleisalze vorhanden ist, so kann man dieses letztere mittelst Kupferoxyd, gerade wie eine organische Substanz selbst, analysiren.

Das Bleioxyd erleidet bei dieser Analyse keine Veränderung und muß als eine fremdartige Substanz betrachtet werden, deren Wirkung sich nur auf Verminderung des Gewichtes der analysirten Substanz beschränkt. Ist nun das Gewichtsverhältniß der Elemente bekannt, aus welchen die organische Säure besteht, so sucht man die Atomzahl, durch welche jedes dieser Elemente repräsentirt wird. Man bestimmt dann die Summe des Gewichts dieser vereinigten Atome und findet, wenn der Versuch gelungen, daß sie gleich dem schon bestimmten Atomgewicht ist, oder wenigstens in einem einfachen Verhältniß zu ihm steht.

Einige weiter unten aufzuführende Beispiele werden einen richtigen Begriff von der Anwendung dieses Verfahrens geben, das sich nicht allein auf alle Säuren, sondern nach Berzelius auch auf viele andere organische Substanzen anwenden läßt, welche, obschon sie alle Eigenschaften eines neutralen Körpers besitzen, doch die Fähigkeit haben, sich in bestimmten Verhältnissen mit Bleioxyd zu ver-

binden. Hierher gehören der Zucker, das Gummi und viele andere Körper.

2928. Sobald man findet, daß die entwässerte Säure, und diejenige, welche im Bleisalze existirt, auf gleiche Weise zusammengesetzt sind, so muß man fürchten, daß das Salz selbst Wasser zurückgehalten hat. In diesem Falle muß man dann das Silbersalz bereiten und analysiren.

Ist dieses unlöslich, so erhält man es leicht, indem man eine Auflösung von neutralem Silbernitrat tropfenweise in eine ganz neutrale Auflösung des organischen Kali- oder Natronsalzes gießt. Das wohl ausgewaschene und getrocknete Salz kann sodann analysirt werden.

Ist dagegen das Silbersalz auflöslich, so bereitet man es, indem man die Säure direkte mit wasserhaltigem Silberoxyd oder kohlensaurem Silber zusammenbringt. Oft ist es schon hinreichend, wenn man in eine neutrale, etwas koncentrirte Auflösung von salpetersaurem Silber eine ebenso koncentrirte Auflösung der organischen Säure gießt, die mit einer alkalischen Basis gesättiget ist. Nach einiger Zeit krystallisirt das organische Salz und wird durch Dekantiren von der Mutterlauge gesondert, dann auf ungeleimtem Papier getrocknet.

Enthält das Silbersalz eine flüchtige Säure, so darf es nicht mittelst Wärme getrocknet werden. In diesem Falle kann man es leicht mit Hilfe der Luftpumpe entwässern, oder indem man es einige Tage lang neben eine Schale mit konzentrirter Schwefelsäure unter eine Glocke stellt.

Ist das Silbersalz trocken, so läßt es sich schon sehr leicht bloß durch Zersetzung in der Hitze analysiren. Der Rückstand ist metallisches Silber. Man macht diese Analyse in einem kleinen Porzellan-Tiegel, der zuvor genau tarirt worden. Das Salz wird darin gewogen, hierauf mit dem Tiegel nach und nach erhitzt, und wenn die Säure verbrannt ist, steigert man die Hitze bis zur Rothglut, um die etwa noch vorhandenen Spuren von Kohle zu zerstören. Der Verlust giebt nun das Gewicht der Säure und des in der Basis enthaltenen Sauerstoffs. Da man das Gewicht des

Silbers kennt, so berechnet man daraus seinen Sauerstoffgehalt, der Gewichtsrest drückt dann die Säuremenge aus.

Endlich schreitet man zur Elementaranalyse des Silbersalzes, und verfährt ganz so wie beim Bleisalz, wodurch man in den Stand gesetzt wird, die Resultate beider Analysen mit einander zu vergleichen.

2929. Streng genommen kann eine Säure selbst noch etwas Wasser zurückhalten, wenn sie mit Silberoxyd verbunden ist, und in diesem Falle giebt es nur zwei Methoden, um ihre wahre Natur auszumitteln. Man weiß, daß die Aetherarten, welche mittelst organischer Säuren gebildet werden, nur ein Atom Wasser enthalten. Man weiß auch ferner, daß der nämliche Fall bei den neutralen getrockneten Salzen statt findet, welche diese Säuren mit dem Ammoniak bilden.

Nun ist es aber nicht immer leicht ausführbar, Aether mit diesen Säuren zu erzeugen; in dem Falle jedoch, wo dieß leicht geht, nimmt man stets seine Zuflucht zu dieser Art von Kontrolle. Die Analyse des Aethers geschieht ganz so wie die irgend einer andern organischen Substanz und seine stöchiometrische Formel läßt sich immer durch

$$A + H^8 C^8 + H^2 O$$

ausdrücken, wenn man nämlich unter A die Formel der als wasserfrei angenommenen Säure versteht.

Läßt sich kein Aether darstellen, so untersucht man das Ammoniaksalz, was jedoch nicht immer leicht ist, denn viele dieser Verbindungen gehen sehr leicht in saure Salze über, und krystallisiren selbst nur in diesem Zustand.

Eine mit möglichster Genauigkeit ausgeführte Arbeit über die Ammoniaksalze der organischen Säuren wäre aus diesem Grunde ein äußerst nützlicher und wünschenswerther Beitrag zur organischen Chemie.

So lange bis man nun die Gesetze näher kennt, nach welchen diese Säuren sich mit Ammoniak verbinden, muß man stets nur neutrale Salze zu erzeugen suchen, diese dann unter dem Recipienten der Luftpumpe entwässern, dafür sorgen, daß sie ihre Neutralität beibehalten, und dann gerade wie eine andere stickstoffhaltige Substanz analysiren.

Durch Rechnung findet man das Verhältniß der Säure, der Basis und des Wassers. Man hat Ursache anzunehmen, daß alle neutralen und trocknen Ammoniaksalze noch ein Atom Wasser enthalten, welches nicht zur Konstitution der Säure gehört, woraus man sodann die Natur der wasserfreien Säure bestimmen kann.

2930. Die Analyse der Ammoniaksalze dient auch zur schnellen Bestimmung des Atomgewichts einer Säure. Hat man z. B. die freie Säure analysirt und man verbrennt nachher mit Kupferoxyd eine hinreichende Menge ihres neutralen Ammoniaksalzes in einer Röhre, die zuvor von Luft entleert worden. Sammelt man alles durch diese Verbrennung erzeugte Gas und bestimmt man das Verhältniß der Kohlensäure zu dessen Stickstoffgehalt, so läßt sich hieraus das Atomgewicht der Säure berechnen.

Zwei Volum Stickstoff entsprechen einem Kohlensäurequantum, welches stets gleich ist der Anzahl von Kohlenstoffatomen, welche in einem Säureatom vorhanden sind.

Da man also findet, daß der Stickstoff zur Kohlensäure in dem Verhältniß von 1 zu 4 steht, so läßt sich hieraus schließen, daß die Säure, wenn das Salz neutral ist, 8 Atome Kohlenstoff enthält.

Nachdem dieß festgestellt worden, kann man auch die Atome von Wasserstoff und Sauerstoff berechnen, welche 8 Atomen Kohlensäure entsprechen, und auf diese Weise erhält man das Atomgewicht der analysirten Säure. Allein diese Säure kann mit Wasser verbunden seyn, welches durch diesen Versuch nicht näher bestimmt werden kann. Man muß deshalb, wenn dieser Fall eintritt, zu den oben angegebenen Methoden seine Zuflucht nehmen.

2931. Ist die zu analysirende Substanz basischer Natur, so verfährt man auf ähnliche Weise, berechnet aber dann das Atomgewicht aus einer der Verbindungen, welche sie mit einer Säure bildet.

Es lassen sich verschiedene Methoden anwenden. Die einfachste besteht darin, daß man eine gewisse Menge der

zuvor bei 120° getrockneten Basis abwägt, dann in Alkohol auflöst und die Auflösung mit Wasser verdünnt, um die Basis sehr zertheilt zu erhalten. Hierauf wird das Gemenge gekocht, um den Alkohol zu verjagen, und endlich die Basis mit Schwefelsäure gesättigt. Zersetzt man nachher das Neutralsalz durch Chlorbarium, so erhält man schwefelsauren Baryt, woraus man leicht das Gewicht der Schwefelsäure bestimmen kann, welches zur Sättigung einer gegebenen Menge wasserfreier Basis erforderlich war.

Man kann auch das krystallisirte schwefelsaure Salz nehmen, vier bis fünf Grammen davon durch Chlorbarium zersetzen, und den erzeugten schwefelsauren Baryt wägen. Um die Menge der darin enthaltenen, organischen Basis zu bestimmen, analysirt man es mittelst Kupferoxyd. In solchen Fällen ist es nöthig, nach der Röhre mit Chlorcalcium eine andere mit einem Gemenge von Borax und Bleiüberoxyd angefüllte Röhre anzufügen, damit das kleine Quantum schweflichter Säure absorbirt werde, die etwa das Gewicht der durch den Kaliapparat absorbirten Kohlensäure vermehren könnte.

Der auf diese Weise bestimmte Kohlenstoff dient zur Berechnung der Basis selbst, so daß, wenn die Säure nebst der Basis zusammengenommen nicht die ganze Menge des schwefelsauren Salzes ausdrückt, man aus dem Verlust das Gewicht des im Salze enthaltenen Krystallisationswassers bestimmen kann, das zuweilen durch die gewöhnlichen Entwässerungsmethoden nicht gänzlich fortgeschafft werden kann.

Dieses bei den Pflanzenalkalien anwendbare Verfahren kann nach Liebig sehr leicht kontrollirt werden. Man verbindet die trockne Basis mit wasserfreier Salzsäure und bestimmt die Gewichtszunahme, die durch diese Verbindung statt findet. Der Apparat besteht aus einem Ballon, aus dem sich Salzsäure entbindet, ferner aus einer Röhre mit geschmolzenen Chlorcalcium zum Trocknen des salzsauren Gases, und endlich aus einer Kugel, welche die getrocknete und gewogene Basis enthält, auf die zuletzt noch eine kleine Röhre mit Chlorcalcium folgt. Man läßt die Entbindung der Salzsäure

ungefähr eine Stunde dauern, wobei man die Kugel von Zeit zu Zeit etwas schüttelt, um die Oberfläche zu ändern, und sie bis auf 100 erhitzt, damit die Verbindung leichter erfolgt. Nach Verfluß dieser Zeit unterbricht man die Entbindung von salzsaurem Gase und bläst Luft statt derselben hinein, die man ebenfalls längs durch die Chlorcalciumröhre gehen läßt. Ist alle Salzsäure ausgetrieben, so wird die Kugel abgenommen und gewogen.

Das erzeugte Salz wird in Wasser aufgelöst und muß neutral seyn; zersetzt man es durch salpetersaures Silber, so muß es eine der Gewichtszunahme der Kugel entsprechende Menge Chlorsilber liefern. Diese Kontrolle muß stets vorgenommen werden.

2932. Es giebt Körper, welche, obschon sie sich mit Säuren verbinden lassen, doch zu flüchtig sind, als daß man sie auf diese Weise untersuchen könnte; hierher gehört z. B. der Kampher. Man wägt dann eine hinreichende Menge dieses Körpers, z. B. ein Gramm, und bringt es auf Quecksilber in ein graduirtes Zylinderglas. Hierauf läßt man in dieses ein bestimmtes Maaß trockner Salzsäure und giebt nach und nach immer neue Portionen von Gas hinzu, bis endlich, indem das Quecksilber gleich hoch in und außerhalb des Glaszylinders steht, die Absorption gänzlich aufgehört hat. Man mißt nun das übrige Gas, und findet, indem man es von dem hineingeleiteten Gase abzieht, das Volum und folglich auch das Gewicht derjenigen Gase, welche eine Verbindung eingegangen haben.

Gewöhnlich sind diese Verbindungen schwach; sie zerfallen oft schon an der Luft und halten keine Verminderung des Druckes aus; in gewissen Fällen können sie auch ohne Zweifel salzsaures Gas auflösen. Man darf daher solchen Resultaten kein zu großes Vertrauen schenken, und nur in Ermanglung besserer Methoden, wird man wohl thun, dieselben zur Bestimmung der Atomgewichte derjenigen Körper anzuwenden, die keine festern Verbindungen eingehen.

2933. Hat man neutrale Körper, welche mit andern Stoffen keine Verbindungen bilden, so kann man sie in drei

Abtheilungen bringen. Die ersten sind flüchtig und ihr Atomgewicht läßt sich aus der Dichtigkeit ihres Dampfes bestimmen; die zweiten sind fix, stammen aber von Körpern her, deren Atomgewicht aus einer sehr einfachen Reaction erkannt wird, oder die sich äußerst leicht in Substanzen verwandeln lassen, deren Atomgewicht bekannt ist; endlich sind die Körper der letzten Abtheilung auch fix, lassen sich aber *nicht*, in Folge einer besondern und ganz entschiedenen Reaction, irgend einer andern Substanz anreihen. Im ersten Falle kann das Atomgewicht bestimmt werden, im zweiten erhält man eine Atomzahl, welche wenigstens mit der wahren in einem einfachen Verhältnisse steht; im letztern Falle aber hat man keine Kontrolle für die Analyse, weshalb sie sehr unsicher bleibt, und nur als eine Annäherung zur Wahrheit betrachtet werden muß, die erst durch neu zu entdeckende Thatsachen bestätigt werden kann.

2934. Hat man eine flüchtige Substanz, so kann man sehr leicht die Dichtigkeit ihres Dampfes bestimmen; man erhitzt nämlich einen Ballon, dessen Hals in eine Spitze ausgezogen ist, und in welchen man einen Ueberschuß von der zu *untersuchenden* Substanz gebracht hat, in einem Bad, dessen Temperatur ungefähr 20 bis 40° ist und den Siedepunkt der Substanz übersteigt. Sobald nun durch Kochen die überschüssige Substanz aus dem Ballon ausgetrieben ist, schmelzt man dessen Spitze mittelst eines Löthrohrs zu. Man erhält auf diese Weise ein bei bekannter Temperatur mit Dampf gefülltes Gefäß, dessen Spannung gleich dem Druck der Luft ist, den das Barometer in dem Moment angiebt, wenn der Ballon zugeschmolzen wird. Bestimmt man hierauf das Volum des Ballons und das Gewicht der darin befindlichen Substanz, so läßt sich hieraus die Dichtigkeit des Dampfes berechnen.

Dieses Verfahren läßt sich nur bei gleichartigen und vollkommen reinen Substanzen anwenden. Da man immer einen Ueberschuß von dem Stoffe nehmen muß, um die Luft aus dem Ballon auszutreiben, so ist es auch begreiflich, daß, wenn jener durch irgend einen fremdartigen fixen Körper ver-

unreinigt wäre, sich dieser im Gefäße festsetzen und das Gewicht des Dampfes scheinbar vermehren würde. Produkte, die rein genug sind, um ziemlich genaue analytische Resultate zu geben, können daher aus dem angeführten Grunde noch bei dieser Art von Versuchen sehr zweifelhafte Resultate geben; weshalb man hierzu nur absolut reine Stoffe anwenden kann.

Ich werde nun die Apparate, welche ich seit geraumer Zeit anwende, näher beschreiben, und die Vorsichtsmaaßregeln angeben, welche mir unter verschiedenen obwaltenden Umständen nöthig zu seyn schienen; zugleich werde ich die von Mitscherlich bei diesem Verfahren eingeführte Modifikation erwähnen. Diese bestehen vorzüglich darin, daß man statt der Ballone cylindrische Röhren nimmt, welche an einem Ende spitzig ausgezogen sind. Da die Anwendung dieser Röhren besonders geformte Kessel erfordert, so habe ich mich nie derselben bedient. Ich bin übrigens fest überzeugt, daß die Dichtigkeitsbestimmung der Dämpfe so leicht ist, daß bald jeder, etwas sorgfältig arbeitende Chemiker sich dieses Verfahrens bedienen wird, um die Analyse der flüchtigen Körper dadurch zu prüfen. Man muß also diese Operation so einfach als möglich lassen, und sie recht praktisch machen, so daß man sie mit einem gewöhnlichen Kessel und einigen Stücken Eisendraht leicht ausführen kann. So verfuhr ich gleich anfangs und behielt dasselbe Verfahren bis jetzt immer bei, weil ich nie die Absicht hatte, einen Apparat mehr für die physikalischen Kabinette zu erfinden, sondern, weil ich den Chemikern ein einfaches und vorzüglich praktisches und doch genaues Verfahren an die Hand geben wollte. Die Röhren bieten übrigens den bedeutenden Nachtheil dar, daß sie zu wenig Gas aufnehmen, wenn man sie nicht von starkem Durchmesser nimmt, in welchem Falle sie wiederum schwer in eine Spitze ausgezogen werden können; wollte man dagegen sehr lange Röhren vorziehen, so erforderten diese kostspielige und unbequem zu handhabende Apparate.

2935. Um die Dichtigkeit eines Dampfes zu bestimmen, muß man, um für jeden möglichen Fall gerüstet zu seyn, folgende Apparate vorräthig haben:

1.) Eine Wage, auf der man 100 Grammen bis auf 1 Milligramm genau abwägen kann;

2.) Ein Thermometer, welches bis zum Siedepunkt des Queckſilbers ſteigen kann;

3.) Ein richtiges und genaues Barometer;

4.) Eine ganze Glocke, welche nach Kubikcentimetern graduirt iſt, und ungefähr 100 bis 150 Cubikcentimeter aufnehmen kann, während ſie zugleich noch ein Fünftel Kub. Centimeter mit Genauigkeit angiebt. Sie braucht nur zwei Centimeter weit zu ſeyn. Iſt man mit dieſen Apparaten verſehen, ſo läßt ſich mittelſt derſelben die Dichtigkeit aller Dämpfe leicht beſtimmen.

Bekannt iſt, daß das ſpezif. Gewicht eines Dampfes gefunden wird aus dem Gewichte eines gegebenen Volums dieſes Dampfes, der bei bekannter Temperatur und genau beſtimmtem Luftdruck gemeſſen wird. Man reduzirt dann durch Rechnung das Dampfvolum auf die Temperatur von 0°, und den Druck von 0,760 Meter, und erhält ſo das Gewicht eines Bruchtheils vom Liter Dampf. Daraus berechnet man leicht das Gewicht eines ganzen Liters, und erhält ſo die Dichtigkeit des Liters vom unterſuchten Dampf, verglichen mit der bekannten Dichtigkeit der Luft.

2936. Das Gefäß, in welchem der Dampf erzeugt werden ſoll, iſt ein gewöhnlicher Ballon aus reinem Glas, welches von gleicher nicht zu ſtarker Dicke ſeyn muß. Der Inhalt darf zwiſchen 250 bis 500 Kub. Meter betragen; gröſſere Ballone ſind unnütz, wollte man aber kleinere von etwa nur 100 Kub. C. M. nehmen, ſo können dieſe Veranlaſſung zu bedeutenden Irrthümern geben. In ſolchen Fällen äußern die gewöhnlichen Fehler in der Beſtimmung des Inhalts einen ſehr merklichen Einfluß auf das eigentliche Reſultat. Man ſpült den Ballon wiederholt mit deſtillirtem Waſſer aus, trocknet ihn dann und bläſt Luft mittelſt eines Blaſebalges hinein. Iſt der Ballon nun rein und trocken, ſo erweicht man den Hals nahe am Bauche vor der Lampe. Nachdem man dieſen eine Zeit lang erhitzt hat, zieht ſich der

Hals zusammen, und das erweichte Glas wird dicker. Sobald dieß in hinreichendem Grade stattgefunden, zieht man den Hals zu einer langen Haarröhre aus, und krümmt diese schnell so, daß die gebogene Röhre einen rechten Winkel mit der vorigen Richtung des Halses bildet. Die Figuren stellen die verschiedenen Epochen dieser übrigens sehr einfachen Operation dar.

Man ritzt den Hals in a mit einem scharfen Flintenstein und zieht etwas daran, damit die Röhre an der mit dem Stein bezeichneten Stelle glatt abbricht. Hierauf prüft man das haarröhrchenförmige Ende des Halses mit einem Löthrohr: erweicht es leicht, so läßt sich der Kolben ohne Schwierigkeit zuschmelzen, und kann also angewendet werden.

Es trifft sich zuweilen, und besonders bei solchen Ballonen, welche lange an feuchten Orten gelegen sind, daß das Glas schuppig wird, wenn man es vor der Lampe erhitzt. Außerdem kann sich das Glas auch entglasen und erhärtet dann. Zuweilen enthalten die Ballone auch etwas Blei, welches entweder absichtlich beigemengt worden, oder nur durch bleihaltiges Scherbenglas zufällig hinzugekommen ist. In diesen drei Fällen schmilzt das Glas schlecht vor dem Löthrohr und die Spitze ist dann schwer zuzuschmelzen. Es ist deshalb sehr anzurathen, das Glas vorher zu probiren, wenn man nicht Gefahr laufen will, einen Versuch zu machen, der erst am Ende der Operation misglücken könnte.

Ist der zu einer Spitze ausgezogene Ballon trocken und enthält er Luft, welche man im allgemeinen als trocken ansehen kann, ohne daß ein bedeutender Fehler daraus erwächst, so bringt man ihn auf die Wage mit offner Spitze. Hat man eine Luftpumpe, so ist es besser, ihn zuvor mit sehr trockner Luft zu füllen. Man bringt den Ballon unter die Luftpumpe, pumpt die Luft aus und läßt dann wieder Luft hineintreten, welche zuvor durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre strömen muß. Wiederholt man dieselbe Operation zwei bis dreimal, so kann man die im Ballon enthaltene Luft vollkommen trocken erhalten. Hierauf bringt man nun den noch offnen Ballon auf die Waage und wägt ihn

ſehr genau. Zehen Minuten lang läßt man ihn darauf, um zu ſehen, ob das Gewicht ſich gleich bleibt. Nicht ſelten nimmt der Ballon zwei oder drei Milligrammen an Gewicht zu, was davon herrührt, daß derſelbe durch die Berührung mit den Händen etwas wärmer geworden iſt. Sobald das Gewicht unverändert bleibt, beſtimmt man die Temperatur im Gehäuſe der Waage ſelbſt, ſo wie die Barometerhöhe, und notirt ſolche.

Hat man die Luft im Ballon vorher nicht ausgetrocknet, ſo iſt dieſe Tara um einige Milligrammen zu gering; daher wird die Dichtigkeit des Dampfes etwas zu hoch gefunden. Allein ſelbſt in dem ungünſtigſten Falle, wenn nämlich die Luft faſt ganz mit Feuchtigkeit geſättigt iſt, ſo kann doch die gefundene größere Dichtigkeit das Reſultat des Verſuches nicht weſentlich ändern.

Hat man es mit einer Subſtanz zu thun, welche auf die atmoſphäriſche Luft reagirt, ſo muß man den Ballon unter die Glocke einer Luftpumpe bringen, und die Luft auspumpen. Hierauf läßt man Kohlenſäure oder Waſſerſtoffgas hinein, und wiederholt die Operation zwei bis drei Mal. Der Ballon füllt ſich ſo mit Kohlenſäure oder reinem Waſſerſtoffgas; übrigens erheiſchen die Umſtände ziemlich ſelten dieſes Verfahren.

2937. Man erhitzt den Ballon hierauf gelinde, und taucht die Oeffnung in die entweder von Natur ſchon flüchtige, oder erſt durch mäßige Erwärmung geſchmolzene Subſtanz. Sobald der Ballon etwas kühler wird, ſteigt von der Flüſſigkeit hinein, und breitet ſich im Innern aus. Mehr als fünf bis ſechs Grammen ungefähr läßt man nicht hineintreten. Operirt man mit einem Körper, der bei 100° oder darüber kocht, ſo wird der Verſuch dadurch ſehr erleichtert. Iſt aber die Subſtanz ſehr flüchtig, ſo bildet ſich bei ihrem Eintritt in den warmen Ballon viel Dampf und dieſer, indem er ſich mit Luft mengt, hindert die Abſorption und verurſacht ſogar oft eine Verdünnung, in Folge deren eine neue Quantität Luft aus dem Ballon ausgetrieben wird. Um dieſen kleinen Nachtheil zu vermeiden, hält man die Spitze

des Ballons ununterbrochen in die Flüssigkeit, begießt denselben dann mit etwas Schwefeläther und bläst darauf, um die Verdampfung desselben zu beschleunigen. Die Absorption erfolgt dann schnell und die Flüssigkeit steigt in den Ballon.

Operirt man dagegen mit einer Substanz, deren Schmelzpunkt etwas höher ist, so erstarrt diese im Hals so bald sie eindringt und hindert die weitere Absorption. Um diesem Uebelstand zu begegnen, faßt man den Ballon mit einer Zange und erhitzt ihn auf Kohlenfeuer, so daß auch die Haarröhre an der Spitze heiß wird. Taucht man hierauf die Spitze in die flüssige Substanz, so steigt diese in derselben hinauf, ohne wieder zu erstarren, und gelangt in den Bauch des Ballons, in welchen man die erforderliche Menge eintreten läßt. Sobald dieß geschehen ist, setzt man den Ballon in das heiße Bad, in welchem der Versuch beendigt wird. Kocht die Substanz unter 80°, so wendet man hierzu Wasser an; Oel dagegen, wenn sie unter 200° kocht, und endlich das Rose'sche Metallgemisch, wenn der Körper einen noch höhern Siedepunkt hat. Es ist selbst möglich, die Temperatur mit einem fetten Oelbad bis auf 300° zu bringen; allein dann muß man den Versuch im Freien machen, um jede Feuersgefahr zu vermeiden. Wendet man diese Vorsichtsmaaßregel an, so kann man bei organischen Substanzen die leichtflüssige Legirung entbehren.

Im Allgemeinen muß das Bad mindestens 20° oder besser noch 30 bis 40° über den Siedepunkt der Substanz erhitzt werden können. Die Erfahrung lehrt, daß wenn man es bei 8 bis 10° über jenen Siedepunkt bewenden läßt, so ist die gefundene Dichtigkeit etwas zu groß. Der Irrthum könnte dann ein Zwanzigstel oder ein Dreißigstel betragen, da das Gesetz von Mariotte oder Gay-Lussac dann nicht mehr strenge Anwendung bei Dämpfen findet, wenn diese bei einer Temperatur bestimmt werden, welche ihrem Verdichtungspunkt sehr nahe liegt. Erhöht man die Temperatur aber 20 oder 30° darüber, so wird die Dichtigkeit sehr genau gefunden.

2938. Man befestigt den Ballon einfach in einem Bad, welches in einem gußeisernen Kessel sich befindet. Ich nehme z. B. einen starken eisernen Triangel, dessen Arme in S Form gekrümmt sind. Der Ballon wird auf dem Triangel gelegt, und mit drei Eisendrähten darauf befestigt, die man über den Ballon zusammendreht, so daß derselbe nicht verrückt werden kann. Man taucht nun den Triangel in den Kessel und erhält ihn darin durch drei Bleigewichte, welche man an die drei Arme hängt. Ein in das Bad gestecktes Thermometer zeigt die Temperatur an. Man kann schon zuvor den Kessel über das Feuer setzen, so daß die Temperatur des Bades auf 40 bis 50° steigt. Taucht man nun das Dreieck nebst Ballon schnell hinein, so hat man nichts zu fürchten. Man verstärkt das Feuer nach Bedürfniß, bis endlich der Siedepunkt der Substanz erreicht ist.

Operirt man mit einem Wasserbad, so läßt man dieses kochen und erhält es in dieser Temperatur wenigstens zehen Minuten lang, ehe man den Ballon verschließt. In dem Augenblick, wenn der Siedepunkt der Substanz erreicht ist, sieht man aus der Oeffnung den Dampf stoßweise entweichen, bald aber bildet derselbe einen kontinuirlichen Strom. Ist endlich die überschüssige Flüssigkeit aus dem Ballon herausgetrieben, und es befindet sich nur noch Dampf in demselben, so hört das Ausströmen von Dampf fast auf, so daß nur von Zeit zu Zeit noch kleine Portionen davon herausgetrieben werden, und zwar in dem Maaße, als die noch höher steigende Temperatur den Dampf ausdehnt.

Ist endlich die Temperatur auf 100° gelangt und erhält sich auf diesem Punkte, so entbindet sich nach einigen Minuten nichts mehr. Man thut jedoch besser, das Wasser noch kurze Zeit im Sieden zu erhalten, damit man gewiß ist, daß im ganzen Apparat die Temperatur gleichmäßig ist. Den Ballon schmelze ich mit einem Löthrohr und einer einfachen Alkohollampe zu. Letztere besteht aus einer Glasröhre, in der ein Docht sich befindet, und die man mit einem 10 bis 12 Centimeter langen eisernen Stiel hält. Es läßt sich hierbei weder ein Wachs- oder Talglicht anwenden, da diese durch den aus dem Ofen emporsteigenden heißen Luftstrom

schmelzen würden, wodurch der Docht in Unordnung geriethe, so daß das Zuschmelzen nur äußerst schwierig wäre. Mittelst der kleinen Lampe, unter welche man eine Kohlenschaufel setzt, die als Schirm das Aufsteigen des heißen Luftstroms hindert, damit die Flamme nicht gestört wird, schmelzt man die Mündung des Ballons augenblicklich zu. Sobald die Spitze geschlossen zu seyn scheint, bläst man darauf, um sie abzukühlen und gewiß zu seyn, daß sie fest zu ist. Der Dampf verdichtet sich und bildet eine Flüssigkeitssäule, welche durch die Kapillaranziehung in dem Ende der Röhre fest gehalten wird. Ist die Spitze nicht fest geschlossen, so zeigt sich diese Erscheinung nicht.

2939. Hat man es mit einer Substanz zu thun, welche die Anwendung eines Oelbades erheischt, so ist mehr Vorsicht nöthig, um die Gewißheit zu erlangen, daß die Temperatur des Bades mit der des Dampfes genau übereinstimmt. Es ist begreiflich, daß, wenn die Temperatur des Bades schnell steigt, das Oel stets heißer seyn wird, als der Dampf, der seine Wärme erst vom Bad selbst empfängt. Dieses zeigt sich jedoch nicht, wenn man ein Bad von konstanter Temperatur nimmt, wie z. B. siedendes Wasser; denn sobald dieses längere Zeit kocht, kann man versichrt seyn, daß endlich ein Gleichgewicht der Temperatur in allen Theilen des Apparates eingetreten ist. Vergleicht man beide Fälle, so findet man leicht das einzige Mittel, welches sich zur Vermeidung dieses nachtheiligen Umstandes beim Oelbad anwenden läßt.

Hat man nämlich die Temperatur so weit gesteigert, daß sie sich bis auf 15 oder 20° dem Punkte nähert, auf welchem sie fest stehen bleiben soll, so verschließt man alle Ausgänge des Ofens, um das Feuer zu ersticken, wodurch nun die Temperatur schon langsamer steigt. Ist man endlich nur noch 5 oder 6° von dem bestimmten Temperaturgrade entfernt, so nimmt man das Feuer aus dem Ofen. Nunmehr steigt die Temperatur sehr langsam und es wird allmählig ein Gleichgewicht derselben zwischen dem Oel und Dampf hergestellt. Hat man den gesuchten Hitzgrad erreicht, so schmelzt man den Ballon zu, und in demselben Momente

bestimmt man auch die durch das Thermometer angezeigte Temperatur nebst dem Luftdruck, welcher gewöhnlich nicht Zeit hatte sich zu verändern.

2940. Sobald man den Kessel vom Feuer genommen hat, nimmt man auch den Triangel nebst dem Ballon heraus läßt diesen abtropfen und erkalten. Hierauf macht man den Ballon los und trocknet ihn aufs Sorgfältigste ab. Nachdem er trocken und erkaltet ist, wird er gewogen, und die Zunahme oder der Verlust an Gewicht genau bestimmt.

Man taucht hierauf die Spitze des Ballons in Quecksilber und bricht sie ab, nachdem man dieselbe zuvor unter Quecksilber mit einem Flintenstein geritzt hat. Das Quecksilber tritt nun in den Ballon und erfüllt ihn, wenn die Substanz alle Luft aus dem Kolben herausgetrieben hat. Im entgegengesetzten Fall bleibt noch Luft in demselben, die man in Rechnung nimmt. War wirklich Luft vorhanden, so hat dieß auf den Versuch keinen anderen Einfluß, als wenn man einen kleineren Ballon angewendet hätte, der gerade um so viel kleiner gewesen wäre, als das in dem größeren Ballon zurückgebliebene Luftvolum beträgt. Um dieses Luftvolum zu messen, bricht man nach und nach mittelst eines Zängchens den haarröhrchenförmigen Hals des Ballons unter dem Quecksilber selbst ab, und fährt so lange mit dem Abbrechen fort, bis der Hals anfängt weiter zu werden. Unterließe man dieses Erweitern der Oeffnung, so könnte man unmöglich die Luft umleeren und messen.

Indem man den Ballon unter einer kleinen Glocke umstürzt, sammelt man die Luft und bringt dieselbe nun über Wasser. Hier kann man sie in eine graduirte Glasröhre umleeren und genau messen, wobei man die Temperatur des Wassers genau bemerkt. Ist der Versuch wohl gelungen, so hat man selten mehr als zwei bis drei Kubikcentimeter Luft übrig, ja bisweilen nur einen halben Kub. Centimeter oder noch weniger.

Um den Gesammtinhalt eines Ballons zu finden, gießt man das darin befindliche Quecksilber in eine enge graduirte Glocke. Man kann auch nöthigenfalls das Quecksilber ausleeren und den Ballon mit Wasser füllen und wägen, wodurch man den Inhalt noch genauer bestimmen könnte.

2941. Mittelst dieser Angaben ist es leicht, das Gewicht sowohl als das Volum des Dampfes zu bestimmen, und daraus wiederum läßt sich höchst einfach sein specifisches Gewicht finden. Das Gewicht des Dampfes ergiebt sich aus dem Gewichtsüberschusse des mit Dampf gefüllten Ballons, und dem aus dem Ballon ausgetriebenen Gewichte der Luft welches berechnet werden muß. Kennt man das Volum des Ballons, die Temperatur und den Druck der Luft, im Momente des Wägens, so reduzirt man dieses Volum auf 0° und 0,76 Barometerstand. Das korrigirte Volum wird nun leicht in Gewicht umgewandelt, da man genau weiß, wie viel ein Liter Luft von erwähnter Temperatur und Druck wiegt. Addirt man dieses Gewicht zu dem gefundenen Ueberschuß, so erhält man das Gewicht des Dampfes. Sein Gewicht ist etwas umständlicher zu berechnen, und da der Ballon sich anfangs ausgedehnt hat, so muß man sein Volum zuerst bei der Temperatur bestimmen, auf welche man den Dampf gebracht hat, was deshalb leicht ist, weil man die kubische Ausdehnung des Glases für jeden Thermometergrad innerhalb der Grenzen, in welchen diese Versuche angestellt werden, genau kennt.

Hat man so das wahre Volum des Dampfes bei der Temperatur und dem Luftdruck gefunden, bei welchem der Ballon geschlossen worden ist, so reduzirt man dasselbe auf 0° und 0,76. Ist Luft im Ballon geblieben, so korrigirt man das Volum derselben, indem man die Feuchtigkeit, Temperatur, und den Druck berücksichtigt, und reduzirt es gerade so, als wenn sie trocken wäre auf 0° und 0,76. Zieht man das letztere Volum vom vorigen ab, so erhält man das wahre Volum des Dampfes. Ist aber Luft im Ballon geblieben, so muß man deren Gewicht berechnen, um es auch von dem zuvor gefundenen Gewichte des Dampfes abziehen zu können.

Nach diesen vorausgegangenen verschiedenen Operationen bleibt das Gewicht und das Volum des reinen Dampfes. Man berechnet daraus das Gewicht des Liters und folglich auch die Dichtigkeit des Dampfes. Hat man einige Uebung in dieser Art von Berechnungen erlangt, so braucht

man nicht länger als zehen Minuten, um ein Resultat zu finden. Es ist übrigens auch einleuchtend, daß ungeachtet der beträchtlichen Zahl von Angaben, welche hierbei zu berücksichtigen sind, das Endresultat doch vollkommen genau werden muß, oder wenigstens hinreichend genau für diese Art von Bestimmung.

Wir führen hier ein Beispiel an, um die Auffassung dieser Details zu erleichtern. Man findet dasselbe in der Reihe von ähnlichen Beispielen, welche uns nöthig zu seyn schienen, um den Leser vertraut zu machen, mit den bei organischen Analysen üblichen Verfahrungsarten und Berechnungen, und hiermit beschließen wir dieses Kapitel.

Zum Verständniß der Beispiele von Berechnungen, die wir hier geben, erinnern wir an folgende angenommene Zahlen.

	Atomgewicht.	Dichtigkeit.
Sauerstoff . . .	100	1,1026
Kohlenstoff . . .	38,26	0,4216
Wasserstoff . . .	6,25	0,0688
Stickstoff	88,52	0,9767
Chlor	221,32	2,4460

2942. Essigsäure. Da man schon durch Austrocknen bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Rezipienten der Luftpumpe das essigsaure Blei gänzlich entwässern kann, so wandte Berzelius dieses Salz zur Analyse der Essigsäure an. Indem er das trockne Salz in einem Uhrglase verbrannte, und das erhaltene Bleioxyd oder Blei wog, fand er, daß 100 Theile desselben bestehen aus 31,48 Essigsäure und 68,52 Bleioxyd. Daraus folgt nun, daß das Atomgewicht der Säure mittelst folgender Proportion gefunden werden kann: $31{,}48 : 68{,}52 = x : 1394{,}5$.

Die letztere Zahl repräsentirt das Atomgewicht des Bleioxyds und x das der Essigsäure. Es ergiebt sich daraus,

$$x = \frac{31{,}48 \times 1394{,}5}{68{,}52} \text{ oder } = 640{,}6 \text{ ist.}$$

Andererseits gab 1,060 Gramm desselben wasserfreien essigsauren Salzes, welches 0,333 Gramm Essigsäure enthält,

0,574 Grm. Kohlensäure und 0,180 Grm. Wasser, als es gehörig mit Kupferoxyd verbrannt wurde.

0,574 Kohlensäure enthalten	0,1588	Kohlenstoff
0,180 Wasser	0,0199	Wasserstoff
	0,1543	Verlust, der d. Sauerstoff repräsentirt.
	0,3330	Gew. d. Säure.

Geht man von dieser Analyse aus, so läßt sich berechnen, daß 640,6 Essigsäure zusammengesetzt sind aus

304,18	Kohlenstoff
38,24	Wasserstoff
298,18	Sauerstoff
640,60	Essigsäure.

Nun hat man noch die Anzahl der Elementaratome zu suchen, welche durch diese Zahlen ausgedrückt werden. Man erhält diese, indem man jede derselben durch das Atomgewicht der Körper selbst dividirt. Man hat also:

$$\frac{304,18}{38,26} = 7,95 \text{ Atome Kohlenstoff}$$

$$\frac{38,24}{6,25} = 6,12 \text{ " Wasserstoff}$$

$$\frac{298,18}{100} = 2,98 \text{ " Sauerstoff.}$$

Diese Zahlen differiren wenig von $C^8H^6O^3$, welches sonach die stöchiometrische Formel der wasserfreien Essigsäure seyn muß; es leuchtet dieß um so mehr ein, wenn man die Resultate, welche sie liefern würde, mit denen des Versuches vergleicht. Man hat dann:

Durch Rechnung	C^8	= 306,08	oder 47,5
	H^6	= 37,50	5,8
	O^3	= 300,00	46,7
		643,58	100,0
Aus dem Versuche	Kohlenstoff	304,18	oder 47,6
	Wasserstoff	38,24	5,9
	Sauerstoff	298,18	46,5
		640,60	100,0

Diese Analyse, welche schon vor 20 Jahren gemacht worden ist, zeigt jene kleinen Fehler, welche bei Analysen,

die heut zu Tage angestellt werden, ebenfalls noch vorkommen. Man kann diese Fehler, da sie die Formeln nicht ändern, unbeachtet lassen, wenn man überhaupt nur mit ganz reinen Stoffen arbeitet, und die Analyse sehr sorgfältig öfter wiederholt, bis man konstante Resultate erhält.

2943. Benzoesäure. Bei den frühern Versuchen, welche Berzelius hierüber anstellte, wurde die wahre Mischung dieser Säure verkannt, weil die Analyse mit benzoesaurem Blei angestellt worden, welches noch ein Atom Wasser zurückhielt, das ihm durch die gewöhnlichen Entwässerungsmethoden nicht entzogen werden konnte. Dieser Irrthum wurde berichtigt durch Liebig und Wöhler, welche das benzoesaure Silber analysirten. Dieses Salz ist wasserfrei und wird zerlegt, indem man es in einem Porzellantiegel verbrennt, wobei es dann metallisches Silber hinterläßt.

0,827 Grm. dieses benzoesauren Salzes gaben 0,389 Silber. Daraus ergiebt sich die Proportion $0{,}827 : 0{,}389 = x : 1351{,}6$, in welcher x das Atomgewicht des benzoesauren Silbers ausdrückt, wenn das des Silbers 1351,6 ist. Man findet also $x = \frac{1351{,}6 \times 0{,}827}{0{,}389} = 2873{,}4$ Atomgewicht des benzoesauren Silbers.

Da dieses Benzoat ein Atom Silberoxyd enthalten muß, so ergiebt sich aus der Differenz das Atomgewicht der Säure nämlich

$$\begin{array}{r} 2873{,}4 \\ 1451{,}6 \\ \hline 1421{,}8 \end{array}$$ Atomgewicht der Benzoesäure.

Nun enthalten ferner 0,600 vom nämlichen Benzoat 0,2964 wasserfreie Säure, die mit Kupferoxyd verbrannt, gegeben haben: 0,122 Wasser und 0,797 Kohlensäure. Hieraus findet man wiederum

0,122 Wasser . = 0,0135 Wasserstoff
0,797 Kohlensäure = 0,2205 Kohlenstoff
0,0624 Sauerstoff oder Verlust
0,2964 analysirte Säure.

Berechnet man aus diesen Zahlen die Zusammensetzung der Benzoesäure, indem man das vorerwähnte Atomgewicht annimmt, so würde man erhalten:

Kohlenstoff . .	1057,9	oder nach Atomen	27,66
Wasserstoff . .	64.7		10,36
Sauerstoff . .	299,2		2,99
	1421,8		

Diese Zahlen kommen der Formel $C^{28}H^{10}O^3$ so nahe, daß sie als die richtige betrachtet werden kann, wenn man sie mit den Resultaten des Experimentes vergleicht; es verschwindet dann eine kleine Abweichung, die sich hier zeigt, und davon herrührt, weil das Atomgewicht der Säure, sowohl als der Kohlenstoff etwas zu gering angegeben ist. Addirt man diese beiden Fehler hinzu, so hat man:

C^{28}	1071,28	74,7
H^{10}	62,50	4,3
O^3	300,00	21,0
	1433,78	100,0

Die Analyse dagegen gab:

Kohlenstoff	1057,9	74,4
Wasserstoff	64,7	4,5
Sauerstoff	299,2	21,1
	1421,8	100,0

Diese Analyse, welche mit möglichster Sorgfalt von zwei der geschicktesten Chemiker unserer Zeit gemacht worden, zeigt, wie schwierig analytische Untersuchungen organischer Substanzen sind, welche ein großes Atomgewicht besitzen. Es ergiebt sich hier nämlich, daß ein Irrthum von einem Prozent im Gewichte, der bei der Essigsäure gleich Null zu achten ist, hier einen Irrthum veranlassen kann, der fast einem Atom Kohlenstoff gleich kommt; man darf deshalb bei dem Wasserstoffe in ähnlichen Fällen sich durchaus nie auf das Atomgewicht verlassen, wenn die Quantität dieses Grundstoffes bestimmt werden soll.

Die sublimirte und nachher geschmolzene Benzoesäure enthält ein Atom Wasser, wie folgende Analyse zeigt: 0,400 Säure geben 1,004 Kohlensäure und 1,180 Wasser, welche entsprechen

0,2778	Kohlenstoff oder	69,45
0,0199	Wasserstoff	4,99
0,1023	Sauerstoff	25,56
0,4000		100,0

Berechnet man nach dieser Analyse, die Atomzahl, so findet man

1,81 At. Kohlenstoff oder	28,3 Kohlenstoff
0,79 At. Wasserstoff	12,3 Wasserstoff
0,2556 At. Sauerstoff	4,0 Sauerstoff

woraus sich die Formel $C^{28}H^{12}O^{4}$ ergiebt. Da man nun weiß, daß die wasserfreie Säure aus $C^{28}H^{10}O^{3}$ besteht, so muß die richtige Formel für die sublimirte Säure $C^{28}H^{10}O^{3}+H^{2}O$ seyn.

Diese Resultate stimmen auch ganz mit der Dichtigkeit des Benzoesäuredampfes überein, der nach meinen und Mitscherlichs Versuchen ungefähr = 4,270 ist. Nun hat man durch Rechnung

28 Volum Kohlenstoff	. .	28×0,4216 = 11,8048
12 " " Wasserstoff	. .	12×0,0688 = 0,8256
4 " " Sauerstoff	. .	4×1,1026 = 4,4104
		17,0408

Würden sich diese Volume in ein einziges verdichten, so hätte man 17,04 als Dichtigkeit des Dampfes, allein die Dämpfe derjenigen Substanzen, deren Siedepunkt niedriger als der des Queckſilbers ist, haben nie ein so großes spezifisches Gewicht. Andere Versuche lehrten mich übrigens, daß für die wasserhaltigen Säuren, jedes Atom vier Volume Dampf giebt, gerade wie bei den Wasserstoffsäuren. Dividirt man die vorerwähnte Zahl durch vier, so hat man $\frac{17,0408}{4} = 4,260$, welche Zahl mit 4,270, die durch den Versuch gefunden worden, fast ganz übereinstimmt.

2944. Morphin. Das Verfahren, welches bei allen analytischen Untersuchungen über die organischen Basen anzuwenden ist, wurde von Liebig in der interessanten Abhandlung, in welcher derselbe seinen vortrefflichen Kondensator kennen lehrt, so genau beschrieben, daß es schon hinreicht,

wenn wir hier nur eines der dort erwähnten Beispiele anführen.

Nachdem Liebig die Gewißheit erlangt hatte, daß das Morphin bei 120° alles Krystallwasser verliert, untersuchte er diese Basis, nachdem sie vorher bei der oben erwähnten Temperatur entwässert worden war.

0,365 Grm. dieses Morphins gaben um 0,955 Kohlensäure.
0,553 " desgl. gaben 0,318 Wasser
0,619 " desgl. gaben 24,39 Kub. Centimeter trocknen Stickstoff v. 0° Temp. und 0,76 Meter Barometerstand. Der Kohlenstoff und Wasserstoff wird nach der bekannten Zusammensetzung der Kohlensäure und des Wassers berechnet. Hinsichtlich des Stickstoffs aber weiß man, daß ein Kub. Centimeter dieses Gases bei 0° und 0,76, wenn es trocken ist, 0,001267 Grm. wiegt, wonach das Gewicht des erhaltenen Gases berechnet wird.

Diese drei Bestimmungen geben also, wenn man sie auf 100 Theile des trocknen Morphins reduzirt:

Kohlenstoff . . .	72,3
Wasserstoff . . .	6,3
Stickstoff . . .	4,9
Sauerstoff . . .	16,5
	100,0

Das Atomgewicht des Morphins kann man auf verschiedene Weise bestimmen; die von Liebig angewandte Methode ist aber äußerst einfach und zweckmäßig, und verdient deshalb den Vorzug. Es besteht dieselbe, wie oben erwähnt, darin, daß man die Gewichtszunahme des Morphins bestimmt, nachdem man einen Strom trockne Salzsäure damit in Berührung gebracht, während die Substanz in einem Bad kochenden Wassers gehalten wurde.

Da 0,600 Morphin, 0,076 Salzsäure absorbiren, so kann man aus folgender Proportion das Atomgewicht desselben finden:

$$0{,}600 : 0{,}076 = x : 455{,}14 \text{ folglich } x = 3593.$$

Sucht man nun mittelst der Elementar-Analyse die Zusammensetzung der 3593 Th. Morphin zu bestimmen, so erhält

man Zahlen, welche fast ganz genau die Formel $C^{64} H^{30} Az^2 O^6$ geben, nach welcher jene Basis bestände aus:

C^{64}	=	2598,8	oder 72,2
H^{30}	=	224,6	6,2
Az^2	=	177,0	4,9
O^6	=	600,0	16,7
		3600,4	100,0

Aus Erfahrung weiß man ferner, daß 100 Th. wasserfreies Morphin 106 bis 107 krystallisirtes Morphin geben, welches folglich 6 bis 7 Krystallwasser enthält. Dieses Wasser enthält ungefähr das Drittel von dem Sauerstoff, den man im wasserfreien Morphin gefunden hat, so daß die Formel des krystallisirten Morphins $C^{64} H^{30} Az^2 O^6 + H^4 O^2$ seyn müßte.

2945. Kampher. Die Elementar-Analyse des gewöhnlichen Kamphers gab mir für 0,409 Th. dieser Substanz 0,383 Wasser und 1,167 Kohlensäure, woraus man folgende Formel ableitet:

C^{10}	=	382,6	79,28	79 5
H^8	=	50,0	10,36	10,4
$O^{\frac{1}{2}}$	=	50.0	10,36	10,1
		482,6	100,0	100,0

Diese Formel ist begreiflicherweise nur eine Annäherung, so lange das Atomgewicht des Kamphers nicht bekannt ist; allein sie kann auf verschiedene Weise gefunden werden.

Bringt man Kampher in ein mit wasserfreier Salzsäure gefülltes Zylinderglas, so wird derselbe flüssig und absorbirt das Gas. Wiegt man die angewandte Substanz und mißt man zugleich die absorbirte Säure, so ergiebt sich, daß bei einem Druck von 0,760 M. von 1,019 Grm. Kampher 145 Kub. Centimeter Salzsäure von 0° Temp. absorbirt werden. Reduzirt man das Gasvolum auf Gewicht, so findet man:

1,019	Kampher	81,3
0,235	Salzsäure	18,7
		100,0

Hieraus kann man die Proportion 1,019 : 0,235 = 455,14 : x herleiten, und findet dann x = 1972.

Multiplizirt man aber das nur näherungsweise aus der Elementar-Analyse gefundene Atom mit vier, so erhält man 1930,4, woraus hervorgeht, daß, wenn der salzsaure Kampher als ein Neutralsalz betrachtet werden kann, die stöchiometrische Mischung ausgedrückt wird durch $C^{40}H^{32}O^{2}$. Da jedoch nichts beweist, daß dieses Salz neutral ist, und da es wichtig war, dieses Resultat auch auf anderem Wege zu bestätigen, so bestimmte man die Dichtigkeit des Kampherdampfes und sorgte dafür, daß die Temperatur etwas höher, als bei den Versuchen gesteigert wurde, welche ich bereits über diesen Gegenstand bekannt gemacht habe. Man verfuhr dabei auf folgende Weise. Zuerst tarirte man den Ballon, wobei das Barometer auf 0,742 und das Thermometer auf 13,5° stand. Nachdem der Ballon und sein Hals auf Kohlenfeuer erhitzt worden, tauchte man die Oeffnung in geschmolzenen Kampher und ließ ungefähr 15 Grm. davon hineintreten. Hierauf wurde der Ballon in ein Oelbad gebracht, und allmählig bis auf 235° erhitzt. Das Feuer wurde nun zum Theil weggenommen, das Bad stieg aber demungeachtet bis auf 244°, und blieb auf diesem Punkte einige Zeit fest stehen. Man schmelzte den Ballon jetzt zu, und wägte ihn hierauf aufs Neue: er hatte 0,708 Grm. an Gewicht zugenommen.

Die Spitze wurde nun unter Quecksilber abgebrochen, wodurch sich der Ballon gänzlich damit anfüllte. Als dieses Quecksilber gemessen wurde, fanden sich 295 Kub. Centimeter darin.

Diese Angaben reichen hin, die Dichtigkeit des Kampherdampfes genau zu berechnen.

Das Gewicht des Dampfes besteht aus dem scheinbaren Gewicht 0,708 und aus dem Gewichte der beim Tariren, in dem Ballon eingeschlossenen Luft. Das Gewicht der letztern wird durch folgende Formeln gefunden:

$$\frac{295 \times 0{,}742}{0{,}760} = 288$$ Volum Luft von 0,760 und 13,5°

$\frac{288}{1+(0{,}00375\times 13{,}5^\circ)} = 274$ Volum Luft von 0,760 und 0°

$274 \times 0{,}0012991 = 0{,}3559$ Grm. Luft.

Das Gewicht des Dampfes wird ſonach ſeyn 0,3559 + 0,7080 oder = 1,0639.

Das Volum dieſes Dampfes wird auf folgende Weiſe berechnet. Die durchs Thermometer beſtimmte Temperatur war 244°, allein aus den Verſuchen von Dulong und Petit weiß man, daß dieſe ſcheinbare Temperatur ſich auf 239 wirkliche oder Lufthermometer-Grade reduzirt. Die nämlichen Phyſiker haben gezeigt, daß bei dieſer Temperatur, wenn man von 0° ausgeht, das Glas ſich um 1/35000 ſeines Volums für jeden Thermometergrad ausdehnt. Das Volum des Ballons war demnach im Augenblick des Zuſchmelzens $295 + \frac{295 \times 239}{35000} = 297$ Kub. Centimeter

welches das Volum des Dampfes bei 239° und bei 0,742 M. Luftdruck iſt.

Das korrigirte Volum würde alſo ſeyn:

$\frac{297 \times 0{,}742}{0{,}760} = 290$ bei 0,760

$\frac{290}{1+(0{,}0037\ \text{M.} \times 5239)} = 153{,}5$ bei 0° und 0,760 M.

Folglich wiegen, nach jeder angebrachten Korrektion, 153,5 Kub. Centimeter Kampherdampf 1,0639 Grm., wenn die Temperatur zu 0° und der Druck 0,760 angenommen wird. Hieraus ergiebt ſich wieder

135,5 : 1000 = 1,0639 : x folglich x = 6,930 oder Gew. des Liters.
6,930 : x = 1,2991 : 1 " " x = 5,337 oder Dichtigkeit verglichen mit der Luft.

Nach der Analyſe und dem früher angegebenen Atomgewicht würde man alſo haben:

40 Vol.	Kohlenſtoff	= 16,8640
32 "	Waſſerſtoff	= 2,2016
2 "	Sauerſtoff	= 2,2052
		21,2708
		$\frac{21{,}2708}{4} = 5{,}3177$

Folglich repräsentirt jedes Kampheratom vier Volume Dampf, und das aus dem Versuche sich ergebende Resultat stimmt mit dem berechneten auf eine genügende Weise überein. Die stöchiometrische Formel des Kamphers bleibt also $C^{40}H^{32}O^2$.

2946. Stearin. Das reine Stearin hat folgende Resultate geliefert, als Lecanu es analysirte:

Angewendete Substanz	. .	0,300	
Kohlensäure	. .	0,846 =	0,23408 Kohlenstoff
Wasser	. . .	0,336 =	0,03729 Wasserstoff

reduzirt man diese Zahlen auf den Prozentgehalt, so bekommt man

78,02	Kohlenstoff
12,43	Wasserstoff
9,55	Sauerstoff
100,0	Stearin

Da man noch keine Verbindung des Stearins kennt, so muß man sein Atomgewicht auf andere Weise zu bestimmen suchen. Es ist nämlich bekannt, daß 100 Th. Stearin beim Verseifen ungefähr 5 Th. Wasser aufnehmen und 96,8 wasserhaltige Stearinsäure nebst 8 hydratischem Glycerin geben. Da diese Reaction nach stöchiometrischen Verhältnissen statt finden muß, so ergiebt sich hieraus die Proportion $6806 : x = 96{,}8 : 8$ also $x = 562$.

In dieser Proportion drückt x die Menge des Glycerins aus, welches der Zahl 6806 oder einem Atom wasserhaltiger Stearinsäure entspricht; aber x ist = 562 und das Atom wasserhaltigen Glycerins wiegt 579. Es ist klar, daß die Reaction ein Atom von jedem dieser Körper erzeugt. Das Stearin verwandelt sich also, indem es Wasser bindet, in

$$C^{140}H^{134}O^5 + H^2O \text{ und } C^6H^6O^6 + H^2O$$

Wenn endlich die beiden Atome Wasser, welche in diesen Formeln aufgeführt sind, bei der Reaction selbst gebunden werden, so geben 100 Th. Stearin, 103 Stearinsäure und Glycerin, da es leicht durch einen aus den Zahlen 7385 und 7160 herzustellenden Proportionalansatz zu berechnen ist, indem jene Zahlen die Summa des Atomgewichts

dieſer beiden wasserhaltigen und wasserfreien Körper ſind. Da der Verſuch etwas mehr gegeben hat, ſo wird es ziemlich wahrſcheinlich, daß das Stearin die beiden Körper im wasserfreien Zuſtand enthält. Es muß das Stearin alſo enthalten $C^{140}H^{134}O^5 + C^6H^6O^2$; ſein Atomgewicht beſteht dann aus dieſen vereinigten Gewichten und enthält alſo:

C^{146}	5586	78,02
H^{140}	875	12,20
O^7	700	9,78
	7161	100,0

Dieſe Reſultate ſtimmen mit der oben angeführten Analyſe überein. Da übrigens die Anzahl der Atome ſehr groß iſt, und der Verſuch zur Ausmittlung des Waſſers, welches gebunden wird, noch nicht vollkommen genügt, ſo iſt es gut, wenn man ſich auf folgende Weiſe von der Wahrheit zu überzeugen ſucht.

Man ſieht, daß das als wasserfrei angenommene Stearin genau 78 Kohlenſtoff enthält, welche Zahl durch die Analyſe gegeben iſt; nimmt man nun an, das Stearin enthielte 1 Atom Waſſer, ſo würde es 76,7 Kohlenſtoff enthalten; nimmt man dagegen zwei Atome Waſſergehalt an, ſo würde es nur 76,6 Kohlenſtoff enthalten.

Da durch den Verſuch der Kohlenſtoff auf ein halbes Prozent genau gefunden werden kann, ſo darf man daraus ſchließen, daß das Stearin wirklich wasserfrei iſt.

Man bemerkt endlich, daß in den neutralen ſtearinſauren Salzen der Sauerſtoff der Baſis ſich zu dem der Säure wie 2 : 5 verhält, welches Verhältniß man auch in dem Stearin zwiſchen der Säure und dem Glycerin wahrnimmt; hier iſt jedoch nicht der Ort zu entſcheiden, ob in dem Glycerin die Säure nebſt der Baſis ſchon gebildet vorhanden ſind, oder ob dieſe ganz einfach als Produkte der Verſeifung betrachtet werden müſſen. Diejenigen Chemiker, welche dieſe Präexiſtenz anzunehmen geneigt ſind, werden in dieſem Verhältniß einen neuen Beweis für die Genauigkeit des Atomgewichts finden, welches man für das Stearin gefunden hat.

2947. Chloral. Nachdem dieſe Subſtanz, welche Chlor, Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff enthält, mit der größten Sorgfalt dargeſtellt worden, um ein reines Produkt zu erhalten, wurde ſie auf folgende Weiſe analyſirt.

Man wog in einer kleinen, an einem Ende verkorkten Röhre 0,437 davon, und gab nachher ungefähr eben ſo viel reinen Alkohol dazu. In eine andere achtzehen Zoll lange Röhre von grünem Glaſe wurde auf den Boden etwas reiner Kalk gegeben; nun wurde die erwähnte kleine Röhre in dieſe hineingeſteckt und der noch leere Raum der großen Röhre mit Kalk voll gefüllt. Man erhitzte ſie nun, gegen das offene Ende hin, bis zum Rothglühen und rückte nach und nach das Feuer mehr dem verſchloſſenen Ende zu. Als man bei derjenigen Stelle der Röhre angelangt war, an welcher die Subſtanz ſich befand, mußte man ein zu raſches Kochen zu vermeiden ſuchen, ſo daß ſich das Chloral nur langſam in Dampf verwandeln konnte.

In dem Maaße als dieſer nun durch den glühend heißen Kalk paſſirte, bewirkte er ein heftiges Erglühen, indem ſich Chlorcalcium, kohlenhaltige Gaſe und ein Abſatz von Kohle bilden; ſobald die Zerſetzung vollendet iſt, läßt man die Röhre erkalten.

Man hat die Vorſicht gebraucht, das Chloral mit Alkohol zu verdünnen, weil das reine Chloral, wenn es auf Kalk reagirt, eine wahre Exploſion verurſacht und alles aus der Röhre ſchleudert. Preßt man den Kalk zur Vermeidung dieſes Uebelſtandes etwas zuſammen, ſo iſt das Erglühen ſo heftig, daß die Röhre ſchmilzt und zerplatzt. Uebrigens bemerke ich noch, daß das Chloral der einzige chlorhaltige Stoff iſt, der bisher die Beobachtung dieſer Vorſichtsmaaßregel erheiſchte.

Man darf bei dieſen Analyſen nicht den gewöhnlichen gebrannten Kalk nehmen; er enthält ſtets Chloride, welche von der Aſche des beim Brennen deſſelben angewandten Brennmaterials herrühren. Man muß dieſen Kalk löſchen, und auf einem Leinentuch ſo lange waſchen, bis das ablaufende Waſſer keine Chloride mehr enthält; hierauf wird er

getrocknet und geglüht, wobei man die kleinen agglomerirenden Stücke, die ſich beim Trocknen bilden, ganz zu erhalten ſucht. Nach dem Ausglühen wird er noch warm in eine Fläſche mit Glasſtöpſel gethan. Die kleinen Stückchen, welche in dieſer Form in die Röhre gebracht werden, laſſen noch zwiſchen ſich genug Raum für den fortgehenden Dampf, ſind übrigens aber doch ſo porös, daß Gaſe ſie durchdringen können, daher die Zerſetzung vollſtändig und ganz gefahrlos erfolgt, indem durchaus kein Herausſchleudern ſtatt findet.

Die erkaltete Röhre wird auf einem Bogen Papier zerbrochen und alle diejenigen Glastheile weggeworfen, an welchen nichts adhärirt; die übrigen bringt man in eine weite Schale. Die Schale wird hierauf mit einem umgeſtürzten Trichter bedeckt, ſo daß alles von der Subſtanz ſich unter demſelben eingeſchloſſen befindet. Durch die offne Spitze des Trichters wird nun nach und nach Waſſer gegoſſen. Da der Kalk ſehr fein zertheilt iſt, ſo löſcht er ſich ſehr ſchnell und erzeugt ſo viel Hitze, daß die Maſſe nach allen Richtungen zerreißt und zerſpringt, und deshalb aus der Schale geſchleudert werden würde, wenn der Trichter ſie nicht zuſammenhielte. Hat man ſo viel Waſſer zugegoſſen, daß ſich ein dünner Brei bildet, ſo nimmt man den Trichter weg, und wäſcht ihn mit der Spritzflaſche ab; das Waſſer davon kommt ebenfalls in die Schale. In dieſe gießt man nun einen Ueberſchuß von reiner Salpeterſäure. Um die Auflöſung zu beſchleunigen, erwärmt man die Schale etwas und filtrirt dann die Flüſſigkeit, um die Kohle wegzuſchaffen. Die filtrirte Flüſſigkeit und das Waſchwaſſer wird in eine Flaſche mit Glasſtöpſel gebracht, und ſalpeterſaures Silber zugegoſſen; man ſchüttelt dann die Flaſche ſtark, und läßt ſie ruhig ſtehen, damit die Flüſſigkeit ſich klären kann. Hierauf giebt man noch ſalpeterſaures Silber zu, bis dieſes endlich im Ueberſchuſſe vorhanden iſt; man ſchüttelt die Flaſche wieder einige Minuten lang, und wenn das Silberchlorid ſich in einen Klumpen vereinigt zu haben ſcheint, gießt man alles in ein Glas mit koniſchem Fuß. Die Flaſche wird hierauf ſorgfältig ausgeſpült, und das Waſſer in das Glas gethan. Nachdem alles Chlorid vereinigt iſt, gießt man die helle Flüſ-

sigkeit ab und stellt sie bei Seite. Das Chlorsilber aber wird auf ein Filter gebracht und mit schwachem durch reine Salpetersäure angesäuertem Wasser ausgewaschen. Sobald das ablaufende Wasser nicht mehr durch Kochsalz getrübt wird, trocknet man das Filter. Ist dieses getrocknet, so nimmt man das Chlorsilber so rein als möglich vom Filter ab. Die beiden verschiedenen großen Porzellanschalen werden nun tarirt. In die kleinere thut man das zusammengewickelte Filter und in die größere das Chlorsilber; die erstere wird hierauf bis zum Rothglühen erhitzt, wobei das Papier verbrennt. Nachdem alle Kohle verzehrt ist, stürzt man die ganze Schaale auf die größere, in welcher das Chlorid sich befindet. Man erhitzt hierauf beide Schalen bis der Boden der untern Schale roth glüht; in dieser Temperatur erhält man ihn zehn Minuten lang, damit alles Chlorsilber schmilzt. Beide Schalen läßt man sodann vollkommen kalt werden und wägt sie. Die Zunahme des Gewichts giebt das Gewicht des Chlorsilbers, von dem man das Gewicht der Asche des Filters abziehen muß, welches in den meisten Fällen nicht mehr als ein Milligramm beträgt, wenn man feines Papier genommen hat.

Verfuhr man auf diese Weise, so lieferten 0,437 Chloral 1,266 Chlorsilber, welche 71,6 Prozent Chlorgehalt des Chlorals entsprechen. Andrerseits aber haben 0,631 des nämlichen Chlorals, beim Verbrennen mit Kupferoxyd, 0,379 Kohlensäure und 0,045 Wasser gegeben. Aus diesen verschiedenen Resultaten läßt sich nun der Gehalt des Chlorals in Prozenten berechnen und man erhält dann: Kohlenstoff 16,61, Wasserstoff 0,79, Chlor 71,60, Sauerstoff 11,00. Diese Zusammensetzung giebt die stöchiometrische Formel C^4HOCh^3 oder $C^8H^2O^2Ch^6$, oder endlich jedes beliebige Multiplum der erstern Formel. Man hat also

C^4	153,04	16,6
H	6,25	0,7
O	100,00	10,8
Ch^3	663,96	71,9
	923,25	100,0

Das Atomgewicht des Chlorals kann auf verſchiedenem Wege beſtimmt werden. Die Dichtigkeit ſeines Dampfes iſt nach Verſuchen 5,1; berechnet man ihn nun nach der gegebenen Formel, ſo hätte man

C^4	=	1,6864
H	=	0,0688
O	=	1,1026
Ch^3	=	7,3380
		10,1958

Nimmt man nun an, daß dieſe Zahl zwei Volume Chloral ausdrückt, ſo erhält man, wenn man dieſe Summe durch zwei dividirt, 5,0979 als Dichtigkeit des Chloraldampfes, welches mit dem Verſuche faſt gänzlich übereinſtimmt.

Da es nun wahrſcheinlich iſt, daß das Atom Chloral, ſo wie die Atome der meiſten neutralen Körper, vier Volume Dampf geben, ſo muß man daraus ſchließen, daß das wahre Atomgewicht dieſes Körpers der Formel $C^8 H^2 C^2 Ch^6$ entſpricht.

Das Chloral wird durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol erzeugt, und da dieſe Reaction ſehr einfach iſt und ſich nur darauf beſchränkt, daß dem Alkohol Waſſerſtoff entzogen und Chlor von demſelben aufgenommen wird, ſo darf man wohl annehmen, daß dieſe Reaction ſo ſtatt findet, daß man ſchon aus ihr ſelbſt das Atomgewicht des Chlorals beſtimmen kann. Man muß deshalb das durch den Dampf gegebene Gewicht dieſer Prüfung unterwerfen.

Die Formel des Alkohols iſt gleich	$C^8 H^{12} O^2$
Die des Chlorals = = = = = =	$C^8 H^2 O^2 Ch^6$
Es hat alſo der Alkohol verloren =	H^{10}
und dagegen aufgenommen = = = = =	Ch^6

um aus jedem Atom Alkohol ein Atom Chloral zu erzeugen, was, aus der Einfachheit der Verhältniſſe zu ſchließen, die Formel ſehr wahrſcheinlich macht.

Unterſucht man andererſeits die Einwirkung der Alkalien auf das Chloral, ſo findet man, daß dieſer Körper ſich in Ameiſenſäure und in Chloroform verwandelt, deſſen Formel durch $C^4 H^2 Ch^6$ ausgedrückt wird. Die für das Chloral ange-

nommene Formel erklärt diese Reaction sehr gut, denn nimmt man an, daß hier Wasser gebunden, was unerläßlich ist, so hat man

$$C^3 O^2 H^2 Ch^6 + H^2 O = C^4 H^2 O^3 + C^4 H^2 Ch^6$$

und da selbst das Chloroform durch Einwirkung der Alkalien in Chlorid u. ameisens. Salz sich verwandelt, so wird, ausser den in dieser Formel ausgedrückten Thatsachen, noch die Bildung von etwas Chlorid und etwas ameisensaurem Salz statt finden, die aber keineswegs die Auffassung des Hauptphänomens hindert.

Demnach leiten die Eigenschaften, die Bildung und die Reactionen des Chlorals auf die Formel $C^8 H^2 O^2 Ch^6$, welche einstweilen so lange angenommen werden muß, bis es gelingt, dasselbe mit irgend einem bekannten und mit kräftiger Verwandtschaft begabten Körper zu verbinden.

2948. Salicin. Nach der von Pelouze und J. Gay-Lussac bekannt gemachten Analyse enthält das Salicin in 100 Th. Kohlenstoff 55,49, Wasserstoff 6,38 und Sauerstoff 38,13. Sucht man nun die einfachste Atomzahl, welche dieser Analyse entspricht, so erhält man:

C^{15}	573,9	55,3
H^{10}	62,5	6,0
O^4	400,0	38,7
	1036,4	100,0

Da aber das Salicin ein indifferenter Körper ist, und keine Verbindung eingeht, so kann die Richtigkeit dieser Formel auf keine Weise bewiesen werden, und man könnte eben so gut das Doppelte, Dreifache, Vierfache ꝛc. derselben annehmen. Auch läßt sich nicht beweisen, ob die genannte Formel nicht vielleicht gerade nur ein Submultiplum der eigentlichen Formel des Silicins ist, denn ohne die durch den Versuch gefundenen Zahlen wesentlich zu verändern, kann man auch andere Formeln annehmen. Nehmen wir jedoch diese Zahlen als richtig an, so ist die oben bezeichnete Formel als die allein passende zu betrachten.

So oft man eine indifferente und fixe Verbindung untersucht, stößt man auf dieselben Schwierigkeiten; um aber doch ein Resultat von einiger Wahrscheinlichkeit zu erhalten, muß man seine Zuflucht zu den Reactionen nehmen,

durch welche die Subſtanzen verändert werden, und dann die erzeugten Produkte aufs Sorgfältigſte unterſuchen. Man kann wohl im Allgemeinen behaupten, daß, indem man dieſe Art von Verbindungen der Einwirkung von Baſen oder Säuren ausſetzt, man faſt immer neue Körper erzeugt, deren Atomgewicht beſtimmbar iſt, und die zu dem erſten Körper in ſo einfacher Beziehung ſtehen, daß ſein eigenes Atomgewicht ſehr ſicher daraus gefunden werden kann.

Will man nur einen Schritt in der organiſchen Analyſe thun, ſo begnügt man ſich mit den erſten rohen Formeln. Beſtimmt man aber das Atomgewicht durch zweckmäßige Verſuche, ſo iſt dieß der zweite, weit wichtigere Schritt. Gewähren aber dieſe ſtöchiometriſchen Formeln Aufſchlüſſe, mit deren Hilfe man viele Erſcheinungen in Verbindung mit einander bringen, und neue Reſultate voraus beſtimmen kann, ſo darf man behaupten, daß ſich die organiſche Chemie, wenigſtens in dieſer Hinſicht, zu dem Range einer eigentlichen Wiſſenſchaft erhoben hat. Dieſen dritten Geſichtspunkt wollen wir nun in dem folgenden Kapitel gehörig zu würdigen verſuchen.

Capitel III.

Allgemeine Betrachtungen über die Theorie der Mischung organischer Körper.

2949. So lange man sich nur Rechenschaft zu geben suchte, von der Natur und der Menge der Elementarbestandtheile, welche in die Mischung einer organischen Substanz eingehen, und sich schon damit begnügte, sein Atomgewicht durch genaue Versuche zu bestimmen, blieb man in dem Gebiete der Erfahrung. Sind die untersuchten Stoffe rein, die Methoden genau, und hat man die Untersuchungen mit aller Sorgfalt und Umsicht vorgenommen, so müssen auch die erhaltenen Resultate der absoluten Wahrheit wenigstens sehr nahe kommen, wenn gleich diese nicht immer vollkommen erreicht wird.

Aber angenommen, daß auch alle organischen Stoffe analysirt und ihr Atomgewicht aufs schärfste bestimmt worden, so würde dieß doch keine eigentliche Wissenschaft genannt werden können, wenn alle Thatsachen isolirt stehen blieben, und nicht durch ein gemeinschaftliches Band mit einander in Verbindung gebracht würden. In diesem Falle würde die eigentliche organische Chemie erst noch begründet werden müssen; denn wenn eine Wissenschaft auf Thatsachen beruht, so kann von ihrer Existenz eigentlich erst dann die Rede seyn, wenn diese Thatsachen systematisch geordnet werden, und wenn im System höchstens nur einzelne Lücken noch zu ergänzen bleiben, während sonst Alles im klaren und methodischen Zusammenhange mit einander steht.

In dieser Hinsicht bieten sich aber Schwierigkeiten dar, die ohne Zweifel noch lange Zeit durch die dem Forscher

jetzt zu Gebote stehenden Mittel nicht beseitigt werden können.

Einige Chemiker z. B. behaupten, daß die organischen Körper bloß aus Elementen bestünden, und nicht erst aus der Vereinigung einfacher präexistirender Verbindungen der Elementarstoffe hervorgegangen seyen; diese Chemiker nehmen diese Theorie der Mischung bloß bei unorganischen Körpern an; andere wiederum läugnen bei allen Verbindungen diese präexistirende Anordnung des kleinsten Theilchen (Moleküle). So z. B. betrachten die Erstern das schwefelsaure Kali als eine Verbindung, bestehend aus Kali und Schwefelsäure, während sie nicht zugeben, daß der Alkohol aus Kohlenwasserstoff und Wasser zusammengesetzt ist. Die andern gehen noch weiter und behaupten, sowohl der Alkohol als die Schwefelsäure enthielten nur die Elemente der binären Verbindungen, aus denen man sich diese Körper gewöhnlich zusammengesetzt denkt *).

Die ganze Chemie ist gegenwärtig auf den zwischen den Körpern statt findenden Gegensatz gegründet, welcher so bewundernswürdig mit den elektrischen Erscheinungen übereinstimmt. Durch die Annahme, daß die Kraft, welche chemische Verbindungen erzeugt, identisch mit der Elektrizität sey, lassen sich so viele chemische Thatsachen erklären, daß es auch höchst natürlich ist, anzunehmen, daß eine chemische Verbindung nur zwischen zwei mit entgegengesetzten Elektrizitäten begabten Körpern statt haben kann; sei es nun, daß man einfache Körper oder Verbindungen mit einander in Berührung bringt. Alle in dem Gebiete der unorganischen Chemie aufgestellte Theorien beruhen auf dieser allgemeinen Ansicht.

Da man einerseits diese Grundlage der Mineralchemie, welche ich auf die organische Chemie überzutragen mich so sehr bestrebe, noch in Frage stellt, oder, wenn man sie auch für die Verbindungen in der leblosen Natur zugiebt, doch

---

*) Somit bestünde der Alkohol aus einer einfachen ternären Verbindung von Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff und ebenso das schwefelsaure Kali aus Sauerstoff, Schwefel und Kalium. D. U.

deren Anwendbarkeit auf die Produkte der organischen Natur bestreitet, so müssen wir nun diese Ansichten, so gut es der Stand der Dinge erlaubt, genau prüfen.

2950. Ritter stellte früher eine Theorie über die Natur des Wassers aufs, und betrachtete es als einen einfachen Körper. Seiner Ansicht zufolge waren die Wassertheilchen, welche durch die Repulsivkraft der negativen Elektrizität sich in Gas verwandelten und sich am negativen Pol ansammelten, derjenige Körper, welchen wir jetzt Wasserstoff nennen. Im Gegentheil wiederum lieferte nach Ritter, die um die Wassertheilchen angehäufte positive Elektrizität das Sauerstoffgas. In beiden Fällen ist also der wägbare Körper das Wasser, und die Elektrizität trägt durchaus nichts zu ihrem Gewichte bei. Demnach läßt sich ihr Volum, ihre Dichtigkeit, so wie ihr ganzes chemisches Verhalten, allerdings ohne alle Schwierigkeit erklären; allein diese Theorie führt zu nichts, ja sie kann selbst ungereimt erscheinen, wenn man sie aus dem engen Kreise reißt, in welchen sie ihr Urheber eingeschlossen hat. Man muß sie also als ein geistiges Spiel betrachten, welches keine Beachtung verdient.

Eine andere Ansicht, welche darin besteht, daß man gewisse Verbindungen ganz einfach aus Elementen zusammengesetzt betrachtet, während man Viele andere für Verbindungen ansieht, die erst aus der Vereinigung binär zusammengesetzter Körper hervorgegangen seyn sollen, führt ebenfalls zu nichts, läßt nichts voraussehen, und ist zwar auf alle Fälle anwendbar, ohne jedoch genügende Aufschlüsse zu geben. Es ergiebt sich hieraus, daß diese Theorie durchaus keinen Nutzen gewährt, und sogar oft gefährlich werden kann.

Es ist ungefähr dasselbe, wenn man im Allgemeinen alle präexistirenden Verbindungen in den zusammengesetztern organischen Körpern leugnet. In diesem Falle aber sind die Ansichten wenigstens konsequent und verdienen den Namen einer allgemein gültigen Theorie. Mehrere Chemiker haben diese Ansicht aufgestellt, und in der letzten Zeit haben sie namentlich zwei Männer gleichzeitig entwickelt. Es beruht dieselbe auf eigenthümlichen Ideen von der Form und Anord-

nung der kleinſten Körpertheilchen. Nach der Meinung dieſer beiden Naturforſcher wäre es nicht möglich, ſich die mechaniſche Structur der zuſammengeſetzten Atome vorzuſtellen, wenn man nämlich annehmen wollte, daß die binären Verbindungen ihre Exiſtenz behaupten, wenn z. B. eine Säure und eine Baſis ein Salz bilden.

2951. Man kann den Reſultaten ähnlicher Spekulationen bei dem jetzigen Zuſtand unſerer Kenntniſſe kein volles Vertrauen ſchenken, denn während der eine dieſer Autoren die kleinſten Theilchen als Kugeln betrachtet, behauptet der andere, es ſeyen Würfel.

Weit entfernt, ein ſolches Argument gegen den Grundſatz dieſer Lehre aufbringen zu wollen, ſcheint es mir weit vernünftiger zu ſeyn, vielmehr daraus zu ſchließen, daß überhaupt über die mechaniſche Structur der Atome ſich noch nichts Genügendes ſagen läßt, weil zwei ſo verſchiedene Hypotheſen durchaus nicht zum erwünſchten Ziele führen. Es verdient in dieſer Beziehung die Chemie gerade keinen Vorwurf, ſondern wir gelangen hierdurch nur zu der Einſicht, daß unſere Kenntniſſe über die Anordnung der kleinſten Körpertheilchen, noch ſehr unvollkommen ſind, und daß vorzüglich dieß die Urſache unſerer Verlegenheit iſt.

Wenn wir uns etwas zu dieſer letzten Anſicht hinneigen, ſo wollen wir jedoch dadurch Niemand entmuthigen, der ſich etwa dieſen ſchwierigen Unterſuchungen widmen möchte.

Im Gegentheil müſſen wir zu ſolchen Arbeiten aufmuntern, die übrigens jetzt mehr in das Bereich der Phyſik als in das der Chemie gehören.

Bis jetzt machte ſich die Chemie es vorzüglich zur Aufgabe, Thatſachen zu ſammeln, ſie ihren Analogien noch zu gruppiren, Folgerungen in Beziehung auf ihre Verwandtſchaft daraus zu ziehen, und endlich dieſe durch Verſuche zu beſtätigen, die allmählig immer feiner wurden, und mehr Sicherheit gewährten. Auf dieſem Wege erhob ſich nun die Chemie zu Betrachtungen, welche nach und nach hoffentlich uns tiefer in die Natur der kleinſten Körpertheilchen eindringen laſſen werden.

Vergleichen wir diese Methode mit der Methode a priori, die von ausgezeichneten Naturforschern versucht worden, so erkennen wir bald, daß letztere stets fruchtlos geblieben ist, und nie zu erwünschten Resultaten geführt hat. Es hat dieselbe im Gegentheil einen sehr nachtheiligen Einfluß auf die Wissenschaft geübt, indem sie den Geist von dem experimentellen Verfahren abzog; und nie hat sie irgend etwas geleistet, was sich mit den schönen Resultaten vergleichen ließe, welche die moderne Chemie lieferte.

Die Geschichte der Wissenschaft lehrt uns also, daß die ausgezeichnetsten Köpfe darin fehlten, das sie abstracte Begriffe und Ansichten über die Anordnung der Atome in den Körpern aufstellten und nun davon erst zur speciellen Betrachtung der einzelnen Thatsachen übergiengen. Sie beweist uns ferner, daß die bescheidensten Bemühungen der Chemiker, die sich von speziellen Thatsachen zu allgemeinen Ideen erhoben, im Gegentheil schon einzelne sichere Aufschlüsse über die Geheimnisse der Molekular-Zusammensetzung der Körper geben. Hieraus darf man also wohl auch schließen, daß die bei chemischen Untersuchungen befolgte Methode nicht so fehlerhaft ist, daß man ohne hinreichenden Grund die Schlüsse, zu denen sie führt, ganz verwerfen dürfte. Das Zutrauen, welche diese Methode zu verdienen scheint, berechtigt uns vielmehr, es als sehr wahrscheinlich anzunehmen, daß die einfachen Körper binäre Verbindungen bilden, und daß diese dann, ohne ihre Eigenschaften einzubüßen, sich mit einander vereinigen können, um Salze ꝛc. zu bilden.

Diejenigen spekulativen Versuche, welche dahin abzielen, die jetzt herrschende Ansicht ganz zu verwerfen, können vorerst, da sie nicht auf Thatsachen sich gründen, hier nicht weiter beachtet werden. Wir nehmen daher, so lange bis das Gegentheil bewiesen wird, an, daß die Elemente der binären Verbindungen auch in den Salzen die primitive Anordnung ihrer Theilchen beibehalten.

2952. Untersucht man die in der organischen Natur vorkommenden Verbindungen, und geht dabei von der in

der unorganischen Chemie allgemein geltenden Ansicht aus, so findet man es sehr zweckmäßig, die organischen Produkte in zwei scharf geschiedene Klassen einzutheilen.

Die ältern Chemiker haben so viele Körper unter dem Namen von organischen Stoffen, wenn sie nämlich bloß deren Ursprung berücksichtigten, zusammengeworfen, daß es jetzt gar nicht überraschen darf, wenn man ein fast unentwirrbares Chaos vorfindet.

Eine organische Substanz muß, um in chemischer Hinsicht als Spezies gelten zu können, gewisse Eigenschaften besitzen, welche kurz zusammengefaßt werden können. Ist sie krystallisirbar oder verflüchtiget sie sich unzersetzt bei einer bestimmten Temperatur, so kann man sicher seyn, daß es eine eigenthümliche Substanz ist. Fehlen ihr diese Eigenschaften, und sie kann, wenigstens ohne sich zu zersetzen, Verbindungen geben, welche jene Eigenschaften besitzen, so ist es wahrscheinlich, daß der Körper ein reiner und eigenthümlicher ist. Hat derselbe endlich keinen dieser Charaktere aufzuweisen, so ist es höchst wahrscheinlich, daß er bloß ein Gemenge von verschiedenen Stoffen ist.

In einem solchen Falle muß man der Physiologie die Beschreibung der Substanzen überlassen, welche nur als einzelne Organe oder sogar als Theile von Organen anzusehen sind, wie z. B. die Holzfaser, der thierische Faserstoff, die Stärke und so viele andere zusammengesetzte Produkte der Lebenskraft, die den Chemiker nur als der erste Gegenstand seiner Operationen interessiren können. Es verhält sich hiermit gerade wie mit den Mineralien, deren Aufzählung und Beschreibung wir ebenfalls der Mineralogie überlassen, und dieselben nur gebrauchen, um die darin enthaltenen genau bestimmten Körper daraus abzuscheiden, oder aus ihren Bestandtheilen andere Verbindungen darzustellen.

Ich beschränke daher die organische Chemie auf das Studium genau bestimmter Verbindungen, welche in der organischen Welt vorkommen, oder auch solcher Produkte, welche durch die chemische Reaction anderer Körper auf organische Substanzen erzeugt werden. Es drängt sich hier aber sogleich die Bemerkung auf, daß diese Definition ausschließ-

lich wieder auf den Ursprung der Körper gegründet ist, und durchaus in keiner Beziehung zu ihrer Natur selbst steht. Vergeblich suchte ich nach einer andern Definition, und gerade weil ich nicht im Stande war, eine bessere zu finden, drängte sich mir die Ueberzeugung auf, daß die organische Chemie von der unorganischen durchaus nicht wohl getrennt werden kann. Denn man wird doch nicht im Ernste behaupten wollen, daß das Cyan und der Kohlenwasserstoff, welche beide einzig und allein immer nur bei der Zersetzung organischer Stoffe zum Vorschein kommen, der Mineralchemie angehörende Produkte seyen, während die Sauerkleesäure, der Alkohol, der Aether, die Schwefelweinsäure, der Harnstoff organische Substanzen wären? Ich suche vergebens nach einem Unterschiede, welcher diese Körper von einander zu trennen vermöchte, finde aber durchaus keinen.

2953. Meiner Meinung nach giebt es keine eigentlichen organischen Stoffe. Nämlich ich erblicke nur in den organisirten Wesen sehr langsam wirkende Apparate, welche auf Stoffe in dem Momente ihres Entstehens einwirken und auf solche Weise aus wenigen Elementen sehr verschiedene unorganische Verbindungen erzeugen.

Die lebenden Wesen realisiren nun, hinsichtlich der Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Elementen der Luft und des Wassers, dasjenige, was die großen Erdrevolutionen in Beziehung auf die Verbindungen der Kieselsäure mit den sich ihr darbietenden Basen hervorgebracht haben. In beiden Fällen zeigen sich dieselben verwickelten Verhältnisse. Diejenigen Chemiker, welche behaupten, daß die organischen Substanzen ganz eigenthümlich zusammen gesetzt sind, scheinen mir ihre Ansicht eben sowohl begründet zu haben, als diejenigen Mineralogen, welche in den Mineralien etwas anderes als gewöhnliche chemische Verbindungen erblicken wollen. Berzelius, der so lange gegen diese Ansichten kämpfte, und endlich hinsichtlich der Mineralspezien einen vollkommenen Sieg errang, war doch in der organischen Chemie anderer Meinung, und ließ sich hier, wie mir scheint, durch dieselben Ideen leiten, welche er in diesem besondern Falle bereits als unhaltbar widerlegt hatte.

Ich glaube die Urſachen, welche eine Trennung der unorganiſchen Chemie von der organiſchen herbeiführten, können in folgenden Betrachtungen kurz zuſammengefaßt werden.

In der organiſchen Chemie kann eine kleine Anzahl Elemente eine große Menge von Verbindungen erzeugen. Dieſe Verbindungen aber ſind nicht ſehr beſtändig, und verändern ſich auſſerordentlich leicht. Die Miſchungsgeſetze, welche in der unorganiſchen Natur aufgefunden wurden, ſind zur Erklärung der in der organiſchen Natur beobachteten Thatſachen unzureichend, gerade als wenn in denſelben noch eine Art von Leben zurückbliebe, und ihnen das Siegel der Eigenthümlichkeit aufdrückte, woran dieſelben ſogleich erkannt werden können.

So erkläre ich mir, wie die Chemiker, welche anfangs, bloß um die ungeheure Mannigfaltigkeit von Stoffen zu ordnen, alle Subſtanzen organiſchen Urſprungs zuſammenſtellten, und zuletzt dieſe Klaſſifikation als vernünftig begründet anſahen.

Allein es war, wie ich bereits erwähnt habe, leicht begreiflich, daß der Kohlenſtoff, die Luft und das Waſſer, unter ſo vielerlei Formen und in ſo verſchiedenen Apparaten aufeinander wirkend, ſo mannigfaltige Verbindungen in der organiſchen Natur erzeugen konnten. Sehen wir nicht auch, wie ſelbſt die unorganiſche Chemie in dem Maaße kompliziert wird, als wir neue wirkſame Agentien entdecken?

Die Unbeſtändigkeit der organiſchen Verbindungen und ihre beſondern Modifikationen ſind Thatſachen, welche man ſchon im Voraus vermuthen konnte, ſobald man wahrnahm, daß die Elemente, aus denen ſie ſich erzeugen, ſo mannigfaltige Verbindungen mit einander zu bilden fähig ſind.

2954. Seit langer Zeit ſchon habe ich übrigens einen Charakter erkannt, der ſich in vielen organiſchen Subſtanzen darſtellt, wenn man nämlich annimmt, daß die Anordnung ihrer kleinſten Theilchen ſo iſt, wie ich es mir vorſtelle. Dieſer Charakter zeigt ſich ſo ſelten in der Mineralchemie, daß man, ſtreng genommen, darin die Erklärung

der Eigenschaften suchen könnte, welche die organischen Verbindungen von allen Uebrigen zu unterscheiden scheinen.

Es existiren in vielen organischen Körpern wahrscheinlich zwei binäre Verbindungen in einem differenten elektrischen Zustand, und in jedem derselben findet sich ein gemeinschaftliches Element, nämlich der Kohlenstoff. Während nun der Kohlenstoff in der Säure elektropositiv ist, befindet er sich in der Basis als elektronegativer Bestandtheil.

Dieses Verhältniß zeigt sich in der Mineralchemie nirgends als bei dem salpetersauren Ammoniak, in welchem sich der Stickstoff in zwei entgegengesetzten Zuständen in Säure und Basis befindet.

Der Oxaläther z. B., der als eine Verbindung von Sauerkleesäure, Kohlenwasserstoff und Wasser betrachtet wird, enthält Kohlenstoff in der Säure als positiven und in der Basis als negativen Bestandtheil. Daraus läßt sich nun folgern, daß die Elemente sich auf mannigfaltige Weise gruppiren können. Allein anstatt diese Regel auf die Elemente der organischen Körper zu beschränken, glaube ich wohl kühn behaupten zu dürfen, daß sie sich später noch auf alle ausdehnen wird.

2955. Wenn ich wünsche, daß die unnütze Scheidewand, welche beide Naturreiche bisher noch trennt, bald fallen möchte, so rührt dieß nur allein von der innigen Ueberzeugung her, daß die künftigen Fortschritte der allgemeinen Chemie besonders der Anwendung der in der organischen Chemie aufgefundenen Gesetze zugeschrieben werden müssen. Die Natur hat, indem sie unter unsern Augen drei oder vier Elemente so mannigfaltig gestaltet, uns gelehrt, was man von der erst in der Entwicklung begriffenen Wissenschaft in Zukunft hoffen darf, und welche Hilfsquellen ihr zu Gebote stehen, wenn man im Stande seyn wird, auch die übrigen Elemente nach denselben Gesetzen miteinander zu vereinigen.

Es darf also nicht überraschen, daß die organische Chemie uns neue Vorbilder darbietet; ich bin im Gegentheil erstaunt, daß sie nicht verschiedener sind, als die entsprechenden Mineraltypen; auch bin ich weit entfernt, mich darauf zu beschränken, Gesetze aus der Mineralchemie auf die or-

ganische Chemie anwenden zu wollen, vielmehr glaube ich, daß einst und vielleicht bald die organische Chemie zum Muster für die Mineralchemie wird dienen können.

So werden dann die genauer erforschten organischen Körper sich einfachern Gesetzen unterordnen lassen, während die besser erkannten Kräfte der Mineralchemie zusammengesetztere Verbindungen erzeugen. Man wird also erst später beide Zweige der Chemie mit einander vereinigen müssen, denn obschon man bereits die Nothwendigkeit davon einsieht, so würde es für jetzt doch noch zu früh seyn.

Nach dieser Annahme wird es den Leser nicht mehr überraschen, zu sehen, daß es organische Körper giebt, welche, vetmöge ihrer Eigenschaften, leicht zu Mineralsubstanzen gestellt werden können, während wieder andere, minder genau gekannte, sich sehr weit davon zu entfernen scheinen.

2956. Die Theorien, welche nun besprochen werden sollen, sind allerdings noch nicht für absolute Wahrheiten zu nehmen, und es kann Jeder davon halten, was ihm gut dünkt. Eben so leuchtet es ein, daß die ersten Urheber derselben, oder Diejenigen, deren Ansichten ganz damit übereinstimmen, keineswegs nur allein den Ausdruck der Wahrheit darin zu erblicken glauben. Diese Theorien können gegenwärtig nur als nützlich betrachtet werden, denn sie haben den Zweck, eine große Menge von Körpern in Gruppen zu ordnen, theils zur Erleichterung des Studiums, theils um viele verwickelte Erscheinungen ganz einfach sich vorstellen zu können. Ausserdem wird man dadurch in den Stand gesetzt, viele neue Reactionen voraus zu sagen, oder es läßt sich auch die Existenz unbekannter Körper erschließen, welche durch Methoden erzeugt werden können, die die Theorie uns lehrt.

Betrachtet man die vorübergehenden Theorien, welche wir in der organischen Chemie annehmen, von diesem Gesichtspunke aus, so genügen sie schon, wenn sie die bekannten Thatsachen befriedigend erklären; liefern aber zweierlei Theorien eine gleichgute Erklärung, so muß man stets die allgemeinste und einfachste vorziehen, besonders wenn sie zu vielen Fol-

gerungen führt, die unmittelbar zu neuen Versuchen veranlassen.

Unabhängig von den schon früher dargestellten Gründen, welche mich veranlassen, als Grundsatz aufzustellen, daß die in der organischen Chemie waltenden Gesetze eben so einfach und klar sind als die der Mineralchemie, werde ich dieß hier zum Schlusse noch einmal zur Sprache bringen. Dieser Idee verdanken wir in der That auch die vielen Untersuchungen, womit die organische Chemie fortwährend bereichert wird. Man macht dieselben dann nicht allein in der Absicht das Mischungsverhältniß der Elemente irgend eines Körpers kennen zu lernen, sondern man trachtet auch stets, dadurch ein neues Gesetz zu entdecken, welches fruchtbringend für die weitere Entwickelung der Wissenschaft werden kann. Nun aber können diese Gesetze nur aufgestellt werden, wenn man irgend eine Anordnung der kleinsten Theilchen zugiebt, wodurch die gewöhnlich sehr komplizirten Formeln vereinfacht werden, wie dieß in folgenden Beispielen gezeigt werden soll.

2957. Theorie der Amide*). Die Analyse des Oxamides zeigte, daß dieser Körper besteht aus

4 Atomen Kohlenstoff
2 . . Sauerstoff
2 . . Stickstoff
4 . . Wasserstoff

und da seine Reactionen beweisen, daß es sich unter mancherlei Umständen in sauerkleesaures Ammoniak oder in Sauerkleesäure und Ammoniak verwandelt, so gieng daraus eine Theorie hervor, die sich bald auf mehrere ähnliche Verbindungen anwenden ließ. Man betrachtete das Oxamid als eine Verbindung zweier binär zusammengesetzter Elemente,

*) Amid nennt der Verfasser eine hypothetische, noch nicht isolirt dargestellte Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff ($Az^2 H^4$), welche weniger Wasserstoff als das Ammoniak enthält, und mit andern binären Verbindungen vereinigt, gewöhnlich als ein Produkt der Reaction des wasserfreien Ammoniaks auf verschiedene wasserfreien Säuren sich darstellt. Man sehe weiter unten Oxamid, Succinamid, Sulphamid, Carbonamid.

A. u. E.

und nimmt an, daß es aus Kohlenoxyd und einem besondern Stickstoffwasserstoff bestehe, der weniger Wasserstoff als das Ammoniak enthält, und noch nicht isolirt dargestellt werden konnte. Das Oxamid würde dann durch die Formel $C^4 O^2 + Az^2H^4$ ausgedrückt werden können.

Durch folgende Betrachtung findet man leicht, welcher von beiden Bestandtheilen als der elektronegative angesehen werden muß: man weiß, daß überhaupt ein Körper, welcher das Wasser zersetzt, sich der beiden Elemente desselben in der Art bemächtigt, daß der negative Bestandtheil den Wasserstoff und der positive den Sauerstoff anzieht. Da nun das Oxamid das Wasser zersetzt, um sich in sauerkleesaures Ammoniak zu verwandeln, so geht daraus hervor, daß der Stickstoffwasserstoff, der sich des Wasserstoffs bemächtigt, das negative Element seyn muß, wogegen das Kohlenoxyd, welches sich mit dem Sauerstoff verbindet, die elektropositive Rolle in der Verbindung spielt.

Betrachten wir nun auch den Harnstoff auf ähnliche Weise. Es enthält derselbe

4 Atome Kohlenstoff
2 „ „ Sauerstoff
4 „ „ Stickstoff
8 „ „ Wasserstoff.

Er verhält sich übrigens ganz wie das Oxamid und verwandelt sich in vielen Fällen unter Wasserzersetzung in kohlensaures Ammoniak, oder auch in Kohlensäure und Ammoniak; seine stöchiometrische Formel wird dann diesen Betrachtungen zufolge $C^4 O^2 Az^4 H^8$, in welcher man das Kohlenoxyd und den Stickstoffwasserstoff wieder auftreten sieht, die wir bereits im Oxamid mit einander verbunden fanden. Auch hier und zwar aus gleichem Grunde spielt das Kohlenoxyd die positive und der Stickstoffwasserstoff die negative Rolle.

Die Grundsätze, nach welchen man die Eigenschaften des Oxamides und des Harnstoffs erklärt, können beinahe als der Ausdruck der Wahrheit betrachtet werden; aber eine noch gründlichere Prüfung des Verhaltens dieser Verbindungen läßt dieselben von einem höhern Gesichtspunkte aus be-

trachten, und leiht der Thorie der Amide ein noch grösseres Interesse. Wir nehmen nun zuvörderst an, das Ammoniak könne zu Folge seines Wasserstoffgehaltes die Rolle einer Wasserstoffbasis (Hydrobasis) ähnlich wie die Wasserstoffsäuren übernehmen, und dann indem es Wasser bildet, seinen Wasserstoff entweder ganz oder nur theilweise verlieren. Man begreift dann leicht, wie durch die Einwirkung des Feuers das sauerkleesaure Ammoniak sich in Oxamid verwandeln kann. Diese Reaction ist dann ganz ähnlich derjenigen, vermittelst welcher man die Verwandlung eines salzsauren Salzes in Chlorid erklärt. Man hat dann

$$O^4O^3 + Az^2H^6 = C^4O^2Az^2H^4 + H^2O$$

Aus ähnlichen Betrachtungen läßt sich sehr leicht die Wiedererzeugung des sauerkleesauren Ammoniaks oder der Sauerkleesäure und des Ammoniaks erklären. Schon unter Mitwirkung des Wassers allein, bei hoher Temperatur, verwandelt sich das Oxamid in sauerkleesaures Ammoniak. Die Säuren erzeugen daraus Ammoniak und machen die Sauerkleesäure frei. Die Basen reagiren gerade so, machen aber das Ammoniak frei.

Das Oxamid verhält sich demnach wie ein Chlorid, welches, indem es weder Salzsäure noch ein Metalloxyd enthält, demungeachtet beide unter den eben bezeichneten Umständen liefert.

Man kann daher das Oxamid als einen den Chloriden ähnlichen Körper betrachten, in welchem das Kohlenoxyd die Rolle des Metalls und der Stickstoffwasserstoff die Rolle des Chlors spielt. Nennt man diese Verbindung aus Stickstoff und Wasserstoff Amid, so würde man haben:

Amidür des Kohlenoxyds $= C^4O^2 + Az^2H^4$ oder Oxamid.

Doppelamidür d. Kohlenoxydes $= C^4O^2 + Az^4H^8$ od. Harnstoff.

Wenn diese neue Betrachtungsart die bezeichneten Thatsachen nur auf einfachere Weise ausdrückte, so verdiente sie keine besondere Beachtung; wenn sie aber dazu beiträgt, die vielen Reactionen besser vorausseben, ordnen und erklären zu können, so muß man ihr durchaus einen Platz unter den provisorischen Theorien der organischen Chemie einräu-

men. Um die Richtigkeit dieser Theorie zu ermitteln, muß man die Thatsachen, welche den im Oramid angenommenen negativen und positiven Körper betreffen, so wie die Substanz selbst genau prüfen und untersuchen, ob nicht nur der Wahrscheinlichkeit nichts entgegensteht, sondern ob besonders diese Thatsachen aus einer unbestreitbaren Analogie schon erschlossen werden konnten.

2958. Beachten wir jedoch zuvörderst, daß wenn das Ammoniak sich, obschon im entgegengesetzten Sinne, wie eine Wasserstoffsäure verhält, so muß es sich auch wie diese gegen die Metalle verhalten, weil, indem es Wasser verliert, die noch übrig bleibenden Elemente einen elektronegativen Körper bilden. Also müssen sich, indem man z. B. Kalium und Natrium mit Ammoniak erhitzt, Amidüre dieser Metalle bilden, deren Zusammensetzung und charakteristische Eigenschaften man vorher bestimmen kann. Diese Amidüre müssen sich nach folgender Formel bilden:

$$Az^2 H^6 K = H^2 + K, Az^2 H^4$$
$$Az^2 H^6 Na = H^2 + Na, Az^2 H^4$$

Mit andern Worten, das Kalium und Natrium müssen, indem sie auf das Ammoniak einwirken, zwei Volume Wasserstoff liefern, wenn vier Volume Ammoniak zersetzt werden. Also müssen die erwähnten Metalle, indem sie auf Ammoniak wirken eben soviel Wasserstoff entbinden, als wenn sie auf das Wasser einwirkten. Dieses Resultat haben genau Gay-Lussac und Thenard bei ihren zahlreichen Versuchen über diesen Gegenstand erhalten. Nie aber haben sie beobachtet, daß dem Volum nach doppelt so viel Ammoniak verschwunden ist, als Wasserstoff erzeugt wurde. Bei ihren Versuchen ergab sich, daß für vier Volume frei gewordenen Wasserstoff nie mehr als sieben Ammoniak zersetzt wurden. Es sind also neue Versuche nöthig, um diesen Punkt ins Klare zu setzen.

Da übrigens dasjenige, was wir als Kaliumamidür betrachten, sich durch die Einwirkung der Wärme in Stickstoffkalium verwandelt, und weil diese Stickstoffverbindung selbst sich in Ammoniak und Kali durch die Einwirkung des

Wassers verwandelt, so muß erst untersucht werden, ob diese beiden Thatsachen sich erklären lassen. Man hat also:

$$K^3 Az^6 H^{12} = K^3 Az^2 + Az^4 H^{12}$$
$$K^3 Az^2 + H^6 O^3 = K^3 O^3 + Az^2 H^6$$

Die erste Formel repräsentirt die Wirkung des Feuers auf das Kaliumamidür; die zweite dagegen, die das Wassers auf die Stickstoffverbindung, die dadurch erzeugt wird. Die erste dieser Formeln zeigt, wie schwer die Bereitung des Kaliumamidürs ist, ohne daß zugleich etwas von der Stickstoffverbindung sich dabei erzeugt, und sie erklärt zugleich den schon weiter oben angeführten Unterschied, der zwischen den Formeln und den Versuchen von Gay-Lussac und Thenard sich darstellt.

Es wäre möglich, daß die bis jetzt noch unter dem Namen Chlor- und Jod-Stickstoff aufgeführten Körper nur Verbindungen von Chlor oder Jod mit Amid wären.

2959. Das Kohlenoxyd kann auch als ein Radikal betrachtet werden, welche Ansicht ich früher schon aufgestellt habe. Unter dieser Voraussetzung würde die Chlorkohlensäure (§. 513) ein wirkliches Chlorid des Kohlenoxydes seyn und die Kohlensäure und Sauerkleesäure würden dann Oxyde desselben seyn. Die Formeln der Sauerkleesäure und kohlensäure könnten dann folgendermassen ausgedrückt werden:

Kohlenoxyd $= C^2O$
Sauerkleesäure $= 2C^2O + O$
Kohlensäure $= C^2O + O$

Die des Chlorkohlenoxydes würde seyn $C^2O + Ch^2$.

Betrachtet man nun das Oxamid und den Harnstoff, so begreift man ihre Natur jetzt leichter, denn der letztere wird dem Chlorkohlenoxyd und das Oxamid der Verbindung $C^4O^2 + Ch^2$ ähnlich. Es würde in der That auch die Reaction dieser verschiedenen Verbindungen auf das Wasser gleiche Resultate geben.

$$(C^2O + Ch^2) + H^2O = Ch^2H^2 + (C^2O + O)$$
$$(C^4O^2 + Ch^2) + H^2O = Ch^2H^2 + (C^4O^2 + O)$$
$$(C^2O + Az^2H^4) + H^2O = Az^2H^6 + (C^2O + O)$$
$$(C^4O^2 + Az^2H^4) + H^2O = Az^2H^6 + (C^4O^2 + O)$$

Finden wir endlich in dem Oxamid und Harnſtoff dieſelben Eigenſchaften, welche auch den Chloriden zukommen, nämlich die Fähigkeit ſich mit neutralen Verbindungen derſelben Ordnung zu vereinigen? Um ſich zu überzeugen, daß es ſich wirklich ſo verhält, braucht man nur auf folgende Formeln hinzublicken:

Oxamethan $(C^4O^2,Az^2H^4)+(C^4O^3,H^8C^8,H^2O)$

Oxamid — Oxaläther

Urethan $(C^2O,Az^2H^4)+(C^2O^2,H^8C^8,H^4O)$

Harnſtoff — Karbonäther

Es iſt klar, daß die in ſolchen Formeln ausgedrückten Verbindungen denjenigen entſprechen, welche das Kochſalz mit dem Traubenzucker und Harnzucker eingeht.

Ohne alſo behaupten zu wollen, daß dieſe verſchiedenen Beiſpiele hierdurch, der Wahrheit vollkommen getreu erklärt ſeyen, darf man doch wenigſtens behaupten, daß, wenn man einen elektronegativen Körper Az^2H^4 in den Amiden annimmt, man viele Thatſachen erklären kann, ohne aus der gewöhnlichen Sphäre chemiſcher Begriffe herauszutreten; auch läßt ſich dann durch einfache Schlüſſe die Exiſtenz einer großen Menge neuer Verbindungen vorausſehen.

2960. Theorie der Aether. Dieſe Theorie umfaßt ſo zahlreiche und intereſſante Thatſachen, daß wir uns veranlaßt ſehen, hier eine gedrängte Darſtellung derſelben zu geben.

1.) Die Miſchung des Alkohols kann in Folge ſeiner Analyſe und der Dichtigkeit des Dampfes durch ein Volum Waſſerdampf und ein Volum Kohlenwaſſerſtoff (ölbildendes Gas) ausgedrückt werden.

2.) Behandelt man ihn in der Wärme mit konzentrirter Schwefelſäure, ſo liefert er Schwefeläther, deſſen Miſchung als aus einem Volum Waſſerdampf und zwei Volumen Kohlenwaſſerſtoff beſtehend, betrachtet werden kann.

3.) Die Waſſerſtoffſäuren erzeugen, wenn ſie auf Alkohol reagiren, Aether, deren Miſchung durch gleiche Volume Kohlenwaſſerſtoff und Säure ohne Waſſergehalt ausgedrückt werden kann.

4.) Die Sauerstoffsäuren geben mit Alkohol Aether, in denen durch die Analyse vier Volume Kohlenwasserstoff, ein Atom Säure und zwei Volume Wasserdampf gefunden werden.

5.) Behandelt man diese letztern Aether durch Alkalien, so wird die darin befindliche Säure gesättigt, und die übrigen Elemente binden zwei Volume Wasser und geben wieder Alkohol.

6.) Die Schwefelsäure erzeugt mit Alkohol gemischt unmittelbar eine saure Verbindung, in welcher man vermittelst der Analyse zwei Atome Säure auf vier Volumen Kohlenwasserstoff und vier Vol. Wasserdampf gefunden hat. Es ist dieß die Schwefelweinsäure, deren Sättigungscapacität genau halb so groß als die der darin enthaltenen Schwefelsäure ist.

7.) Destillirt man Schwefelsäure mit einer angemessenen Menge Alkohol, so erhält man eine neutrale Verbindung, welche aus vier Volumen Kohlenwasserstoff, einem Atom Säure und einem Volum Wasser besteht.

Außer diesen Hauptverbindungen oder Reactionen kennt man noch viele andere, welche der daraus abgeleiteten Theorie keineswegs widersprechen und folglich keiner besonErwähnung verdienen.

2961. Diese Theorie gründet sich auf die Annahme, daß das ölbildende Gas, gleich dem Ammoniak, die Rolle einer Basis in diesen Verbindungen spielt. Man erklärt dann die oben erwähnten Thatsachen sehr einfach, so daß man dieselben, wie es scheint, nicht besser ordnen kann, denn seit mehreren Jahren schon hat man es vergeblich auf andere Weise versucht. Wir lassen hier die ganze Reihe der Verbindungen folgen, auf welche diese Theorie anwendbar ist.

C^8H^8 — Kohlenwasserstoff (ölbildendes Gas)
C^8H^8,Ch^4 — Chlorkohlenwasserstoff (Chloräther)
C^8H^8,H^2O — Schwefeläther
C^8H^8,H^4O^2 — Alkohol
C^8H^8,H^2Ch^2 — Hydrochloräther
C^8H^8,H^2I^2 — Hydriodäther

$C^8H^8,C^4O^3H^2O$ — Sauerkleeäther
C^8H^8,Az^2O^3,H^2O — Salpeteräther
$C^8H^8,C^8H^6O^3,H^2O$ — Eſſigäther
$C^8H^8,C^{28}H^{10}O^3H^2O$ — Benzoeäther
$C^8H^8,2SO^3,H^4O^2$ — Schwefelweinſäure
$BaO,SO^3+C^8H^8,SO^3H^4O^2$ — ſchwefelweinſaurer Baryt
C^8H^8,SO^3,HO — neutraler ſchwefelſ. Kohlenwaſſerſtoff
$C^8H^8,2SO^3+H^2O$ — Aethionſäure
$BaO,SO^3+C^8H^8,SO^3,H^2O$ — äthionſaurer Baryt
$C^8H^8,2SO^3,H^2O$ — Iſäthionſäure
$BaO,SO^3+C^8H^8,SO^3,H^2O$ — Iſäthionſaurer Baryt
C^8H^8,PO^5+H^2O — Phosphorweinſäure
$2BaO+C^8H^8+PO^5,H^2O$ — Zwei Drittel phosphorſ. Bar.

2962. Auſſer der bereits erwähnten Theorie haben die Urheber derſelben noch eine zweite aufgeſtellt, welche darin beſteht, den Schwefeläther ſelbſt als eine Baſis anzuſehen und zwar als ein noch nicht im iſolirten Zuſtande dargeſtelltes Oxyd von Kohlenwaſſerſtoff. Nach dieſer Hypotheſe verwandeln ſich die oben aufgeführten Formeln folgendermaſſen.

C^8H^8,Ch^4 — Chlorkohlenwaſſerſtoff
C^8H^8 — Kohlenwaſſerſtoff
C^8H^{10} — Unbekanntes Radikal
$C^8H^{10}O$ — Schwefeläther
$C^8H^{10}O+H^2O$ — Alkohol
$C^8H^{10}+Ch^2$ — Hydrochloräther
$C^8H^{10}+I^2$ — Hydriodäther
$C^3H^{10},O+C^4O^3$ — Sauerkleeäther
$C^8H^{10},O+Az^2O^3$ — Salpeteräther
$C^8H^{10},O+C^8H^6O^3$ — Eſſigäther
$C^8H^{10},O+C^{28}H^{10}O^3$ — Benzoeäther
$C^8H^8SO^3+C^8H^{10}O,SO^3$ — neutraler ſchwefelſaurer Kohlenwaſſerſtoff
$C^8H^{10},O+2SO^3+H^2O$ — Schwefelweinſäure
$BaO\ SO^3+C^8H^{10}O,SO^3+H^2O$ — ſchwefelweinſ. Baryt
$C^8H^{10},SO^3+C^8H^{10}O,SO^3$ — neutraler ſchwefelſaurer Kohlenwaſſerſtoff

$C^8H^{10}O, 2SO^3$ — Äthionsäure und Isäthionsäure
$BaO\,SO^3 + C^8H^{10}O, SO^3$ — äthionsaurer und isäthionsaurer Baryt

Um also die nämlichen Verbindungen durch stöchiometrische Formeln auszudrücken, muß man bald C^8H^8 bald C^8H^{10} zu Hilfe nehmen, wodurch diese Betrachtungsweise etwas verwickelt wird, ohne daß man hierdurch mehr Sicherheit für die Richtigkeit dieser Ansicht erhielte.

Berzelius, der kürzlich diese Hypothese wieder zur Sprache gebracht, geht noch weiter. Er betrachtet den Alkohol nicht nur als ein Hydrat des Kohlenwasserstoffs oder Aethers, sondern als ein Oxyd eines eigenthümlichen Kohlenwasserstoffs. Es bekommt der Alkohol dann die Formel C^4H^6O. Betrachtet man aber die Sache so, dann würde die Schwefelweinsäure $C^4H^6O + SO^3$ eine neutrale Verbindung seyn, und die schwefelweins. Salze $BaO, SO^3 + C^8H^{12}O^2, SO^3$ würden sesquibasische *) Salze seyn; allein die Richtigkeit dieser Annahme ist sehr zu bezweifeln, wenn man nämlich bedenkt, daß der erste dieser Körper eine sehr kräftige Säure ist, und daß die Salze, welche sie bildet, vollkommen neutral sind. Nachdem diese Modifikation auf die zweite Theorie ausgedehnt worden, so kann man wenigstens immer noch zwischen ihr und der ersten wählen, weil sie streng genommen, diese beiden bekannten Thatsachen erklären.

2963. Wenn man beweist, daß diese beiden Theorien im Grunde nur Modifikationen einer und derselben Grundansicht sind, so wird dadurch die Frage sehr vereinfacht.

Folgende Vergleichung scheint mir dieß auffer Zweifel zu stellen.

Ammoniak, $Az^2H^6 = Az^2H^6$
Salzsaures Ammoniak, $Az^2H^6, Ch^2H^2 = Az^2H^8, Ch^2$
Jodwasserstoffs. Ammoniak $Az^2H^6, I^2H^2 = Az^2H^8, I^2$
Salpeters. Ammoniak $Az^2H^6, Az^2O^5H^2O = Az^2H^8, O + Az^2O^5$
Schwefels. Ammoniak $Az^2H^6, SO^3, H^2O = Az^2H^8, O + SO^3$

Aus dieser Annahme läßt sich wieder folgern:

*) Sesquibasische Salze sind solche, in welchen die Menge der Basis zu der Basismenge in den Neutralsalzen sich wie 1 1/2 : 1 verhält.

Wenn das Ammoniak eine Basis ist, welche mit den Wasserstoffsäuren wasserfreie Salze, und mit den Wasserstoffsäuren wasserhaltige Salze bildet, so verhält sich der Kohlenwasserstoff auf gleiche Weise.

Wenn dagegen der Kohlenwasserstoff nur im Zustande des Aethers sich wie eine Basis verhält, so wird auch das Ammoniak seinerseits nur im oxydirten Zustand als Basis auftreten können. Da es nun äußerst schwierig und selbst nutzlos seyn würde, die Ammoniakverbindungen auf eine von der bisherigen so ganz verschiedene Weise zu betrachten, so glaubten die Urheber der Aethertheorie keine Aenderung vornehmen zu dürfen, und suchten die Verbindungen des Kohlenwasserstoffs damit in Einklang zu bringen. Damals konnte man jedoch noch zwischen beiden Theorien wählen; gegenwärtig aber ist diese Frage schon ihrer Entscheidung näher gerückt.

2964. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die schon im Jahr 1828 von Dumas und Boullay hierüber aufgestellten Ansichten. Es lassen sich nämlich dieselben folgendermassen vernehmen:

„Das unmittelbare Resultat unserer Untersuchungen besteht darin, daß man den Aether als eine Basis und den Alkohol als ein Hydrat des Aethers betrachtet. Die Mischung dieser beiden Körper würde dann seyn:

1 Vol Aetherdampf { 2 Vol. ölbildendes Gas, 1 Vol. Wasserdampf

1 Vol. Alkoholdampf { ½ Volum Aetherdampf, ½ Vol. Wasserdampf

„Und der Salpeter- Benzoe- und Essigäther, die wir analysirt haben, würde dann zusammengesetzt seyn aus:

½ Vol. Schwefelätherdampf,
½ Vol. Säuredampf

„Der Sauerkleeäther macht eine Ausnahme, und enthält

1 Vol. Schwefelätherdampf
1 Vol. Säure

„Beide aber sind, verglichen mit dem Alkohol nur darin von einander verschieden, daß das Volum Säuredampf ein gleiches Volum Wasserdampf ersetzt.

„Man kann übrigens die Mischung dieser Körper noch allgemeiner betrachten. Man braucht nur das Kohlenwasserstoffgas selbst als einen basischen Körper anzusehen, wodurch man dann in den Stand gesetzt wird, die verschiedenartigsten Verbindungen dieser Ordnung mit einem einzigen Blicke zu überschauen; wir legen auf diese Betrachtungsweise einigen Werth und ihre Einfachheit veranlaßt uns, sie der bereits erwähnten vorzuziehen.

„Es handelt sich nun darum, zu wissen ob das ölbildende Gas wirklich den basischen Charakter besitzt, den wir ihm beilegen. Die folgenden Versuche scheinen uns keinen Zweifel mehr über diesen Punkt übrig zu lassen.

„Das Salz, welches wir erhielten, indem wir den Sauerkleeäther mit Ammoniak behandelten, enthält zwei Volume Ammoniak und zwei Volume ölbildendes Gas, welche die zwei Volume Ammoniakgas ersetzen, die zur Bildung des neutralen sauerkleesauren Ammoniaks erforderlich wären. Das ölbildende Gas hat demnach genau dieselbe Sättigungscapacität wie das Ammoniak *).

„Im Hydrochlor- und Hydriodäther ist ein Volum Säuregas durch ein Volum ölbildendes Gas gesättigt, gerade so wie in dem neutralen salzsauren und hydriodsauren Ammoniak die Säure und die Basis je zu gleichen Volumen mit einander verbunden sind. Auch die Sättigungscapacität ist hier noch dieselbe.

„Ein Atom salpetrige Säure, Essigsäure, Benzoesäure, und Sauerkleesäure sättigt vier Volume Ammoniak; nun aber sättigt in den durch diese Säure erzeugten Aetherarten ein Atom derselben auch gerade vier Volume ölbildendes Gas. Die Sättigungscapacität findet sich auch in diesem Umstande wieder.

---

*) Dieser Körper ist zwar auf die hier angegebene Weise zusammengesetzt, allein man thut besser, ihm eine andere Formel zu geben. Er ist das bereits oben angeführte Oxamethan.

„Endlich wird in den ſchwefelweinſauren Salzen ein Atom Schwefelſäure genau durch vier Volume ölbildendes Gas geſättigt, wie dieß durch vier Volume Ammoniak der Fall ſeyn würde. Auch hier zeigt ſich die Sättigungskapazität genau auf dieſelbe Weiſe.

Vergleicht man das ölbildende Gas noch weiter mit Ammoniak, ſo findet man, daß die letztere Baſis, indem ſie ſich mit den Waſſerſtoffſäuren verbindet, ſtets waſſerfreie Salze bildet, während ſie mit den Sauerſtoffſäuren ſtets nur Salze mit Kryſtallwaſſer liefert, welches letztere ſehr ſchwierig aus ihnen abgeſchieden werden kann, indem ſie dabei ſehr leicht eine Zerſetzung erleiden.

„Dieſelben Eigenſchaften werden wir wieder bei den Verbindungen des ölbildenden Gaſes mit den Säuren finden. Die Waſſerſtoffſäuren bilden alle waſſerfreie Aether, nämlich Verbindungen von reiner Säure mit ölbildendem Gaſe. Bis jetzt kennt man bloß den hierher gehörigen Hydrochlor- und Hydriodäther.

„Die Sauerſtoffſäuren bilden im Gegentheil waſſerhaltige Aether, oder Verbindungen von ölbildendem Gas, Säure und Waſſer.

„Nach dieſer letztern Anſicht müſſen aber dann freilich Verbindungen zuſammengeſtellt werden, welche einander dem Anſcheine nach ſehr unähnlich ſind; und leider hat man bis jetzt noch ſehr wenige Hilfsmittel, den Werth jener Theorie durch direkte Verſuche zu beſtimmen. Da das ölbildende Gas im Waſſer nicht auflöslich iſt, ſo kann es weder auf geröthetes Lakmuspapier noch auf Veilchenſyrup reagiren, welche beiden man gewöhnlich als Reagentien auf Alkalien anwendet. Man kann noch den Einwurf machen, daß die als Salze betrachteten Aether nach den Geſetzen der doppelten Wahlverwandtſchaft auf andere Salze wirken ſollten, was jedoch nicht der Fall iſt; allein man kennt dieſe Erſcheinung noch viel zu wenig, als daß dieſes als ein gegründeter Einwurf gegen dieſe Theorie betrachtet werden könnte; wenn hier kein beſtimmter Erfolg ſichtbar wird, ſo ließe ſich dieß auch aus der Erzeugung leicht auflöslicher Verbindungen erklären, wie bei den ſchwefelweinſauren Salzen es der Fall iſt.

„Wir hoffen jedoch, daß unsere Ansicht allgemein angenommen werden wird, denn als das sicherste Kennzeichen der basischen Natur des ölbildenden Gases bietet sich ja hier dessen Fähigkeit dar, die sauren Eigenschaften in den erwähnten Verbindungen gänzlich zu zerstören; und in der That es giebt wenige Salze, welche neutraler sind als die Aether. Uebrigens bietet ihr liquider oder gasförmiger Zustand keine Schwierigkeit mehr dar, denn es giebt ja auch liquide Ammoniaksalze und das hydrocyansaure Ammoniak ist fast gasförmig."

Als wir diese Theorie aufstellten, hofften wir, daß sie schnell angenommen und den Chemikern bei Erörterung ähnlicher Thatsachen sichere Anhaltspunkte gewähren würde. Diese Erwartung ist zum Theil in Erfüllung gegangen; man hat sie benützt ohne sie selbst anzunehmen, und hat zahlreiche Einwürfe gegen dieselbe aufgebracht, von welchen jeder entscheidend seyn sollte, ohne daß jedoch nur ein einziger wirklich gegründet war, was man auch jetzt anerkennt.

2965. Nachdem alle Einwürfe vorgebracht worden, erkannte man auch, daß die dem Alkohol und Aether betreffenden Thatsachen, zur Begründung einer Theorie vollkommen genügen, aber man zog jene, welche wir als die minder wahrscheinliche bezeichneten, derjenigen vor, die wir angenommen hatten. Wir lassen hier noch einige Bemerkungen über diesen Gegenstand folgen.

Streng genommen, ist es sehr begreiflich, daß man sich den Hydrochloräther nicht bloß als eine Verbindung von Hydrochlorsäure und ölbildendem Gase vorstellen kann, sondern auch als eine Verbindung von Chlor mit einem noch unbekannten Kohlenwasserstoff, welche Vorstellungsweise in den zwei folgenden Formeln

$$C^8H^8+Ch^2H^2$$
$$C^8H^{10}+Ch^2$$

ausgedrückt ist.

Allein man findet bei dieser Annahme kein Mittel die Schwierigkeiten zu beseitigen, welche sich hinsichtlich der Eigenschaften und der Bildung dieser Verbindungen darbieten,

und eben so wenig verdient diese Annahme andern vorgezogen zu werden.

Nun wissen wir aber jetzt, daß das Terpentinöl sich zu gleichen Volumen mit Salzsäure verbindet; man muß deshalb hier dasselbe annehmen, und erhält dann folgende Formeln:

$$C^{40}H^{32}+Ch^2H^2$$
$$C^{40}H^{34}+Ch^2$$

nämlich statt einer salzsauren Verbindung mit dem sehr bekannten und einfach zusammengesetzten Kohlenwasserstoff $C^{10}H^8$ muß man ein Chlorid einer ganz unbekannten und sonderbaren Verbindung nämlich von $C^{40}H^{34}$ annehmen. Auch das Zitronenöl verbindet sich mit der Salzsäure und liefert einen Körper, welcher sich auf gleiche Weise verhalten würde, so daß man erhielte:

$$C^{20}H^{16}+Ch^2H^2$$
$$C^{20}H^{18}+Ch^2.$$

Statt der bekannten Verbindung C^5H^4, welche das Zitronenöl ist, hätte man also die unbekannte Verbindung $C^{20}H^{18}$.

Das Naphtalin, von dem vier Volume, die durch $C^{40}H^{16}$ ausgedrückt werden, neutrale Verbindungen bilden, gleich wie vier Volume ölbildendes Gas, wie vier Volume Terpentinöl und endlich wie vier Volume Ammoniak oder Phosphorwasserstoff, müßte sodann eine gleiche Modifikation erleiden.

Um konsequent zu bleiben, müßten die Chemiker sechs unbekannte Verbindungen annehmen, welche sich überall bilden, aber niemals isolirt darzustellen wären, während andererseits doch das Ammoniak, der Phosphorwasserstoff, Kohlenwasserstoff, das Terpentinöl, Zitronenöl und das Naphthalin nach einem gleichen Gesetze sich verbinden zu können scheinen.

Diese an sich schon ziemlich unwahrscheinliche Hypothese würde endlich zu nichts führen, weil sie von den bei dieser Frage sich darbietenden Schwierigkeiten keine einzige beseitigt, sondern im Gegentheil zu der noch sehr schwach begründeten Annahme von der Existenz verschiedener Körper

zwingt, die eine komplizirte Formel haben müßten, und noch nie isolirt dargestellt werden konnten. Betrachtet man aber diese Sache einfacher, und auf eine dem jetzigen Standpunkte der Chemie entsprechendere Weise, so wird die Frage ziemlich befriedigend gelöst.

2966. Ehe wir jedoch diesen Gegenstand verlassen, wollen wir kurz die Resultate der jüngsten Beobachtungen mittheilen, welche neue Gruppen von Verbindungen, sowohl mit der Aethertheorie, als auch mit der Theorie der Amide in nähere Beziehung bringt.

Mitscherlich hat z. B. gefunden, daß der Doppel-Kohlenwasserstoff oder das Benzin sich mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet, so daß eine saure Verbindung entsteht, welche ihrer Natur nach zu den Amiden gehört, und aus der folgenden Reaction hervorgeht:

$$C^{24}H^{12}+S^2O^6=H^2O+S^2O^5C^{24}H^{10}$$

Diese letztere Verbindung spielt die Rolle einer Säure gerade wie die Schwefelweinsäure. Ihre Erzeugung erinnert an die des Oxamides und ähnlicher Verbindungen.

Durch Behandlung des Naphthalins mit Salpetersäure hat Laurent eine erste Verbindung $C^{40}H^{14}Az^2O^4$ erhalten, welche sich offenbar in Folge der nachstehenden Formel bildet:

$$C^{40}H^{16}+Az^2O^5=C^{40}H^{14}Az^2O^4+H^2O$$

Diese Verbindung, welche neutral ist, kann wieder unter Mitwirkung wasserhaltiger Alkalien Salpetersäure und Naphthalin erzeugen. Wird sie aufs Neue mit Salpetersäure behandelt, so liefert sie ein äußerst sonderbares Produkt, welches $C^{40}H^{12}Az^4O^8$ enthält und das offenbar aus folgender Reaction hervorgeht:

$$C^{40}H^{16}+Az^2O^{10}=H^4O^2+C^{40}H^{16}Az^2O^8$$

Mit wasserhaltigen Alkalien behandelt, giebt diese neue Substanz ebenfalls wieder Naphthalin und Salpetersäure. Es geht hieraus, so wie aus einigen ähnlichen Beobachtungen klar hervor, daß der wirksame Stoff, welcher bei der Bildung des Oxamides thätig ist, auch bei vielen andern Verbindungen wieder auftritt, und zwar so, daß er sich besonders aus Säuren und irgend andern wasserstoffhaltigen Verbindungen

erzeugt. Die bereits bekannten Thatſachen lehren überhaupt, daß Verbindungen dieſer Art vorzüglich nur dann ſich bilden, wenn die zwei mit einander in Berührung kommenden Körper entweder alle beide oder wenigſtens nur einer von ihnen waſſerfrei ſind. Welche Urſache auch immer eine bloß einfache Verbindung zwiſchen beiden Körpern verhindern mag, ſo iſt doch gewiß, daß die Verbrennung zwiſchen gewiſſen Elementen derſelben beginnt, ohne daß die übrigen Atome dieſer Körper in ihrer Ordnung hierdurch geſtört würden; ſo daß, wenn die anfangs entfernten Atome wieder erſetzt werden, die erſten Verbindungen wieder entſtehen.

Später erſt wird man vielleicht finden, daß man zu dieſen Verbindungen einige Körper ſtellen muß, welche durch die Wirkung der Wärme erzeugt werden, und von denen weiter unten die Rede ſeyn wird.

Wir weiſen zuletzt nur allein auf folgende Thatſache hin: diejenigen Verbindungen, welche reich an poſitiven Atomen, wie z. B. an Waſſerſtoff ſind, und diejenigen, welche viel negative Atome wie Sauerſtoff, Chlor ꝛc. enthalten, können bei ihrer Reaction, unter gewiſſen Umſtänden, beſonders im reinen Zuſtande und bei hoher Temperatur, von ihren Elementen durch eine eigentliche Verbrennung gerade ſo viel verlieren, als zur Waſſerbildung oder Erzeugung von Salzſäure erforderlich iſt. Da die Wiedererſetzung des Waſſers, der Salzſäure oder überhaupt des alſo gebildeten Produktes die primitiven Subſtanzen wieder erzeugt, ſo ſind die Verbindungen dieſer Art in gewiſſen Fällen minder leicht erkennbar, als man anfangs glaubt.

2967. Theorie der Subſtitutionen. Als ich die Wirkung des Chlors auf verſchiedene Körper genau unterſuchte, wurde ich veranlaßt folgende Regeln aufzuſtellen:

1.) Wenn einem waſſerſtoffhaltigen Körper durch Chlor, Brom, Jod, Sauerſtoff ꝛc. der Waſſerſtoff entzogen wird, ſo nimmt er für jedes Waſſerſtoffatom, welches er abgiebt, ein Atom Chlor, Brom und Jod oder ein halbes Atom Sauerſtoff auf;

Bayerische Staatsbibliothek München

2) Wenn der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff enthält, so gilt dieselbe Regel ohne Modifikation.

3) Enthält der wasserstoffhaltige Körper Wasser, so verliert dieser seinen Wasserstoff, ohne daß derselbe durch einen andern Körper wieder ersetzt würde; entzieht man ihm aber jetzt noch mehr Wasserstoff, so wird dieser, genau wie erwähnt, ersetzt.

Seitdem ich zur Aufstellung dieser Regeln mich veranlaßt sehe, habe ich versucht, sie auf alle mir bekannten Erscheinungen anzuwenden, und habe auch wirklich noch keine Thatsache gefunden, mit welcher sie nicht im Einklange stünden. Ich werde einige Beispiele davon anführen:

1) Es ist bekannt, daß die Sauerkleesäure unter Einfluß der Salpetersäure sich gänzlich in Kohlensäure verwandelt. Aus der Formel $C^4O^3H^2O$, welche der Oxalsäure angehört, ersieht man, daß die beiden Atome Wasserstoff, welche dem Wasser angehören, der Oxalsäure entzogen werden, ohne daß sie wieder ersetzt würden, und es bleibt dann C^4O^4 oder Kohlensäure. Wenn der Oxalsäure die von Dulong angenommene Formel $C^4O^4H^2$ zukäme, so würde meine Regel nicht mehr darauf anwendbar seyn, und es müßte sich dann die Verbindung C^4O^5 bilden.

2) Die Ameisensäure verwandelt sich unter Einwirkung des Quecksilber- und Silberoxydes in Kohlensäure und die Formel $C^4H^2O^3$ zeigt, daß, indem sie H^2 verliert, dafür O aufnehmen muß, wodurch auch C^4O^4 oder Kohlensäure bleibt.

3) Der Alkohol verwandelt sich unter dem oxydirenden Einflusse der Luft in Essigsäure. Die Chlorsäure wirkt, indem sie denselben oxydirt auf gleiche Weise. Nimmt man nun an, daß der Alkohol C^8H^8,H^4O^2 enthält, so muß der Sauerstoff vorzugsweise auf den Kohlenwasserstoff einwirken, und wenn er diesem H^4 entzieht, so werden sie durch O^2 ersetzt. Es entsteht dann $C^8H^8O^4$, oder wasserhaltige Essigsäure, welche man durch $C^8H^6O^3+H^2O$ ausdrückt. Nimmt man nun an, daß das erzeugte Wasser sich mit der Säure selbst wieder vereinigt, so würde man $C^8H^6O^3H^6O^3$ haben, welches die Essigsäure im Maximum der Dichtigkeit gäbe.

4) Wird der Alkohol mit Manganüberoxyd und Schwefelsäure behandelt, so verwandelt er sich in Ameisensäure. Entzieht man nun der Verbindung C^8H^8,H^4O^2 durch diese kräftige Oxydation H^8 gänzlich, so sind O^4 erforderlich, um ihn zu ersetzen. Man hat sonach wirklich $C^8H^4O^6$ oder zwei Atome wasserfreie Ameisensäure.

5) Das Oel der holländischen Chemiker (Chlorkohlenwasserstoff) $C^8H^8Ch^4$ zersetzt sich im Sonnenlichte unter Einwirkung von Chlor und verliert seinen ganzen Wasserstoffgehalt. Dagegen nimmt es Ch^8 auf und bildet den Chlorkohlenstoff C^8Ch^4, welchen Faraday auf diese Weise erhalten hat.

6) Die Blausäure verliert unter Einwirkung von Chlor ihren Wasserstoff gänzlich, und die Formel CyH verwandelt sich in CyCh, welche Umwandlung, wie bekannt, bei der Bildung des Clorcyans und ähnlicher Körper statt findet.

7) Das ätherische Bittermandelöl $C^{28}H^{10}O+H^2$ verliert H^2, wenn es der Luft ausgesetzt wird, und nimmt dagegen O auf, und verwandelt sich so in Benzoesäure $C^{28}H^{10}O^3$. Wird das nämliche Oel mit Chlor zusammen gebracht, so muß es $C^{28}H^{10}O^2,Ch^2$ geben, was ganz mit den bekannten Thatsachen übereinstimmt.

8) Das ätherische Oel des Zimmts $C^{36}H^{18}O^2$ verwandelt sich an der Luft oder durch Einwirkung des Sauerstoffs in eine Säure (Cinnamsäure) $C^{36}H^{16}O^3$. Er verliert also H^2 und nimmt dafür genau O auf, wie es die Theorie voraus bestimmte. Mit Chlor giebt sie eine krystallisirte Verbindung, welche $C^{36}H^8Ch^8O^2$ enthält, und daher gegen die abgegebenen H^8 wieder Ch^8 aufgenommen hat, welches mit den hier aufgestellten Regeln ganz übereinstimmt.

9) Da der Zucker unserer Aethertheorie gemäß so zusammengesetzt ist, daß man ihn als Kohlenäther betrachten kann, so würde seine Mischung durch C^4O^4,H^8C^8,H^2O ausgedrückt werden. Nun ist aber bekannt, daß die Salpetersäure ihn in Sauerkleesäure verwandelt, wobei dann H^8 durch O^4 ersetzt werden, und H^2 ganz verschwinden, wodurch Sauerkleesäure entstehen muß. Man hat dann $C^{12}O^9$ oder 3 Atome Oxalsäure.

Die Zusammensetzung des Zuckers würde sich nicht auf diese Weise erklären lassen, wenn man mit Berzelius annehmen wollte, daß er aus $C^{26}H^{21}O^{10}$ zusammengesetzt sey. Eben so wenig wäre diese Erklärung auf ihn anwendbar, wenn man ihn wasserfrei annähme.

10) Wenn dem Alkohol die Formel C^8H^8,H^4O^2 zukommt, so kann ihm durch Chlor H^4 entziehen, ohne daß diese ersetzt würden, so daß derselbe in Essigäther $C^8H^8O^2$ verwandelt wird, was auch wirklich statt findet. Jedes freigewordene Wasseratom kann dann durch ein Atom Chlor ersetzt werden, und es wird nun, abgesehen von den intermediären Verbindungen, Chloral $C^8H^2O^2Ch^6$ erzeugt, worauf demnach die oben erwähnte Regel sich genau anwenden läßt. Die Analyse dieses Körpers gerade hat zur Aufstellung derselben geführt.

11) Der Brenzessiggeist wird durch die Zersetzung der wasserfreien Essigsäure erzeugt. Er bildet sich, wenn man ein essigsaures Salz destillirt, wobei folgende Reaction stattfindet:

$$C^8H^6O^3+RO=C^6H^6O+RO,C^2O^2$$

Die Essigsäure verwandelt sich demnach in Essiggeist und Kohlensäure. Es ist übrigens nicht unwahrscheinlich, daß der Brenzessiggeist, seiner Bildung und seinen Eigenschaften nach zu urtheilen, kein Wasser enthält. Behandelt man ihn mit Chlor, so verliert er H^2 und nimmt Ch^2 auf, indem er die Verbindung $C^6H^4O\,Ch^2$ bildet.

2968. Wenn diese Thatsachen zusammengenommen die weiter oben aufgestellten Regeln genügend rechtfertigen, so ist es auch klar, daß der Alkohol die Formel C^8H^8,H^4O^2 hat, und dann würde auch die ganze Aethertheorie bewiesen seyn.

Wollte man im Gegentheil die Theorie der Substitutionen ganz unbeachtet lassen, und die Uebereinstimmung der Thatsachen mit dieser Theorie bloß als ein Spiel des Zufalls ansehen, so bietet diese Betrachtungsweise dennoch eine nützliche Lehre dar. Hätte man nämlich hier die Aethertheorie nicht als festen Anhaltspunkt genommen, so würde das Studium dieser zusammengesetzten Körper, welche der

Theorie der Subſtitutionen zur Grundlage dienten, ſehr ſchwierig geweſen ſeyn.

Die Theorien haben alſo den Vortheil, daß ſie zur genauen Prüfung aller Thatſachen nöthigen, welche damit im Widerſpruche ſtehen, wodurch dann endlich dargethan wird, daß dieſe Thatſachen entweder nicht richtig aufgefaßt worden, oder daß die Theorie ſelbſt modifizirt werden muß. In einer Wiſſenſchaft ohne Theorie, wie dieß in letzter Zeit die organiſche Chemie geweſen iſt, können ſich unrichtige Thatſachen beliebig aufhäufen, denn nichts führt zur Erkennung des Irrthums, und nur vom Zufall allein darf man die Entdeckung der Wahrheit erwarten, welche dagegen eine richtige Theorie ſuchen und entdecken lehrt.

2969. Man könnte durch die vorausgeſchickten Betrachtungen veranlaßt werden, die Fettſubſtanzen mit den eigentlichen Aethern zu vergleichen; allein bis jetzt ſcheint mir dieß doch noch nicht ganz rathſam zu ſeyn. Wir haben obendie Formel des Stearins $C^{140}H^{134}O^5+C^6H^6O^2$ gegeben; aber $C^6H^6O^2$ drückt 2 At. Glycerin aus, von dem 1 At. C^3H^5O ſeyn würde. Es fragt ſich nun, ob dieſe Verbindung als ein Oxyd oder als ein Hydrat betrachtet werden muß. Im letztern Falle würde ſeine Formel C^3H,H^2O ſeyn; bis jetzt aber läßt ſich durch keinen Verſuch entſcheiden, welche von dieſen beiden Annahmen die richtige iſt. Die Analogie ſpricht jedoch für die Letztere, wenn man nämlich berückſichtigt, daß das Cetin (Wallrathfett) aus waſſerfreien Säuren beſteht, welche mit einem Kohlenwaſſerſtoff verbunden ſind, der iſomeriſch mit dem ölbildenden Gaſe zu ſeyn ſcheint.

Geht man von dieſem Geſichtspunkte aus, ſo zeigt ſich, daß die Theorie der Fettſubſtanzen noch einiger Verſuche zu ihrer feſtern Begründung bedarf; dieſe ſind nun nicht mehr ſchwierig, ſeitdem Chevreul jene Theorie auf ſo ſorgfältig beobachtete Thatſachen gegründet hat. Wenn die Geſetze der Subſtitutionen als richtig angenommen werden dürfen, ſo muß man z. B. Chlor auf das Glycerin und das Aethal einwirken laſſen, und die daraus hervorgehenden Produkte genau unterſuchen.

Der Leser darf nicht unbeachtet lassen, daß man bei allen oben angeführten Beispielen sich nicht durch die Resultate der Analyse allein leiten ließ, sondern daß man stets auch die Hauptreactionen jeder Substanz dabei berücksichtigte. Es ist dieß der einzige Weg, gewisse Regeln aufzufinden, nach welchen die Körper, der eigentlichen Analogie ihrer Reaction gemäß, gruppirt werden können.

Noch mangeln der organischen Chemie, welche so reich an einzelnen Thatsachen ist, diese allgemeinen Regeln gänzlich. Die meisten derselben, welche in den chemischen Lehrbüchern als solche aufgestellt wurden, sind bloße Täuschungen, deren Ursache man sich leicht erklären kann.

Wenn man sich wirklich von der Wirkung verschiedener chemischer Agentien Rechenschaft geben wollte, so hat man fast immer das Holz, den Zucker, die Stärke, den Gummi, und als stickstoffhaltige Stoffe das Eiweiß, den Faserstoff, das Fleisch, das Blut u. s. w. untersucht; nun aber können einige dieser Substanzen nicht als reine Stoffe gelten, und andere dagegen gehören alle ein und demselben Grundtypus an, so daß sich aus ihren Reaktionen eigentlich nur ein allgemeines Verhalten abstrahiren läßt, welches nur allein auf diese Reihe ähnlich gebildeter Körper, nicht aber auf andere paßt. Es verhält sich hier gerade so, als wenn man aus den eigenthümlichen Reactionen der Alkalimetalle Regeln für die gesammten Metalle ableiten wollte.

Diese, aus den Reactionen abgeleiteten Regeln müssen übrigens allen Theorien vorangehen; die Theorie wird erst nachher zur Erklärung der erstern aufgestellt. Sonach ist also der Weg, den man beim Studium der organischen Chemie einzuschlagen hat, genau bezeichnet: man muß nämlich viele Analysen machen, und die Reactionen sorgfältig bis in ihre Details studiren, und beide Klassen von Thatsachen mit einander zu verbinden suchen. Schlägt man diesen Weg ein, so bieten sich viele einzelne Theorien dar, welche leicht mit einander zu verbinden sind, und zuletzt eine zusammenhängende Reihe von Lehrsätzen bilden.

2970. Theorie der Benzoyl-Verbindungen. Die Untersuchungen von Robiquet lehrten Thatsachen ken-

nen, welche zwar für die Theorie der Verbindungen, von denen jetzt die Rede seyn soll, von höchstem Interesse seyn müßten, die aber noch keine zusammenhängende Lehre bildeten. Erst Liebig und Wöhler gründeten auf sehr genaue Analysen diese Theorie, welche nur noch weiter ausgedehnt zu werden braucht, um auch Verbindungen zu umfassen, deren eigentliche Natur uns bisher noch unbekannt war. Wir lassen hier die wichtigsten Thatsachen folgen:

1) Das ätherische Bittermandelöl ist, nachdem die Blausäure daraus abgeschieden worden, eine Verbindung, welche Sauerstoff absorbiren und sich gänzlich in Benzoesäure verwandeln kann.

2) Wirken hydratische Alkalien darauf ein, so liefert es Benzoesäure, indem sich Wasserstoff entbindet.

3) Läßt man Chlor darauf einwirken, so verwandelt es sich in einen chlorhaltigen Körper, welcher auf das Wasser reagirt, und dann Salzsäure und Benzoesäure erzeugt.

4) In dieser Verbindung kann das Chlor durch Jod, Schwefel, Cyan ꝛc. ersetzt werden, und die daraus hervorgehenden Verbindungen reagiren ganz ähnlich auf das Wasser.

5) Das Ammoniak erzeugt, indem es auf die Chlorverbindung einwirkt, salzsaures Ammoniak, und eine neue zur Familie der Amide gehörige Verbindung.

6) Der Alkohol liefert, wenn er mit dem nämlichen Körper zusammengebracht wird, Salzsäure und Benzoeäther.

Alle diese Thatsachen lassen sich aus der Theorie erklären, von der wir später sprechen werden; es giebt aber deren noch andere, wozu sie den Schlüssel noch nicht liefert, und von denen jetzt die Rede seyn wird.

1) Das Bittermandelöl präexistirt nicht, sondern bildet sich erst unter Mitwirkung des Wassers.

2) Werden die Mandeln mit Alkohol behandelt, so geben sie das Amygdalin, ein eigenthümliches stickstoffhaltiges Produkt; dieses kann wieder Bittermandelöl oder Benzoesäure unter Einwirkung von Salpetersäure liefern.

5) Der Harn der grasfressenden Thiere enthält eine stickstoffhaltige Säure, die Hippursäure, welche durch verschiedene Einflüsse in Benzoesäure verwandelt wird.

2971. Für jetzt müssen wir uns also auf die Prüfung der erklärlichen Thatsachen beschränken. Wir lassen hier die von Liebig und Wöhler aufgestellten Formeln folgen.

$C^{28}H^{10}O^2$— unbekanntes Radikal oder Benzoyl
$C^{28}H^{10}O^2+H^2$— Benzoylwasserstoff oder Bittermandelöl
$C^{28}H^{10}O^2+Ch^2$— Benzoylchlorid
$C^{28}H^{10}O^2+Cy^2$— Benzoylcyanid
$C^{28}H^{10}O^7+S$— Benzoylsulphurid
$C^{28}H^{10}O^2+O$— wasserfreie Bezoesäure
$C^{28}H^{10}O^2+O+H^2O$— sublimirte Benzoesäure
$C^8H^8+(C^{28}H^{10}O^2+O)+H^2O$— Benzoeäther
$C^{28}H^{10}O^2+Az^2H^4$— Benzamid

Beleuchtet man das, was diese Formeln auszudrücken streben, etwas näher, so scheint es, daß das Benzoyl mit dem Kohlenoxyd und das Benzoylchlorid mit dem Chlorkohlenoxyd verglichen werden könnte, so wie die Benzoesäure der Kohlensäure oder eigentlich der Oxalsäure entsprechen würde. Es führt dieß dann zu der Annahme

$C^{28}H^{10}$ = Benzogen
$C^{28}H^{10}O^2$ = Benzogenoxyd, welches ein neues dem Kohlenoxyd ähnliches Radikal bildet.

Es setzt dieß die Existenz eines besondern Kohlenwasserstoffs voraus, wodurch jedoch die oben aufgestellten Formeln nicht modifizirt werden.

2972. Alle diese Thatsachen lassen sich aber auch wieder auf eine ganz andere Weise ausdrücken, wenn man die stöchiometrischen Formeln dieser verschiedenen Körper folgendermassen aufstellt:

$C^{28}H^{10}$ würde das Radikal der erwähnten Verbindungen seyn.

Nimmt man nun an, dieses Radikal könne wie der Stickstoff ein Alkali bilden, indem es sich mit sechs Volumen

Wasserstoff verbindet, so hätte man für Benzoylwasserstoff $C^{28}H^{10},H^6+2C^{28}H^{10}O^3$.

Das Chlorid, Sulphurid und Cyanid werden dann durch folgende Formeln ausgedrückt

$C^{28}H^{10}Ch^6+2C^{28}H^{10}O^3$
$C^{28}H^{10}Cy^6+2C^{28}H^{10}O^3$
$C^{28}H^{10}S^3+2C^{28}H^{10}O^3$

Man erhielte dann benzoesaure Chloride, Sulphuride oder Cyanide, welche dem doppelt chromsauren Chlorkalium entspräche, welches Peligot entdeckt hat.

Die übrigen Formeln würden dann sehr einfach seyn

$C^{28}H^{10}O^3$ — wasserfreie Benzoesäure
$C^{28}H^{10}O^3,H^2O$ — wasserhaltige Säure
$C^{28}H^{10}O^8,C^8H^8,H^2O$ — Benzoeäther
$C^{28}H^{10}O^2,Az^2H^4$ — Benzamid

Aus diesen bekannten Thatsachen läßt sich sonach durchaus nicht entscheiden, welches von den beiden hier folgenden Radikalen

$C^{28}H^{10}O^2$ Benzoyl
$C^{28}H^{10}$ — Benzogen

anzunehmen seyn möchte. Ja man weiß nicht einmal, ob in den bisher betrachteten Verbindungen das Radikal sich in der ersten oder in der zweiten der hier angegebenen Formeln befindet. Man darf sogar mit Sicherheit schließen, daß auf die bereits untersuchten Benzoeverbindungen mindestens drei verschiedene Theorien angewendet werden können, und daß erst neue Beobachtungen gemacht werden müssen, bevor man sich über ihre Natur bestimmt wird aussprechen können. Uebrigens ist, in Folge der Untersuchungen von Liebig und Wöhler, dieser Theil der organischen Chemie am weitesten vorwärts geschritten.

2973. Aus diesen Betrachtungen, wenn ich mich nicht täusche, geht hervor, daß sich nicht alle organische Verbindungen auf gleiche Weise modeln lassen. Diejenigen, welche alles auf die Theorie der Oxyde beziehen wollen, oder die, welche überall hydratische Kohlenwasserstoffe zu sehen glau-

ben, verfallen in den nämlichen Irrthum, wie derjenige, welcher fortführe, hartnäckig Sauerstoff im Ammoniak oder Wasserstoff im Kalium zu suchen.

Die Chemiker werden endlich sich überzeugen, daß es auch in der organischen Chemie, gerade wie in der Mineralchemie, Oxyde und Wasserstoffverbindungen giebt, die sich in gewissen Punkten einander gleichen, während sie in andern wieder sich von einander unterscheiden, und daß jede Gruppe ihre besondere Theorie erfordert. Wollte man zum Beispiel alle Thatsachen der organischen Chemie so erklären, daß man annähme, die organischen Substanzen wären alle nach den Gesetzen gebildet, welche uns die Aethertheorie lehrt, so würde man wahrscheinlich irren. Dasselbe fände ohne Zweifel statt, wenn man nach dem Beispiele von Berzelius annehmen wollte, daß in allen organischen, sauerstoffhaltigen Körpern der Sauerstoff stets nur als negatives oxydirendes Element, niemals aber als Wasser vorhanden sey.

Eine Theorie, welche auf alle organischen Verbindungen allgemein anwendbar wäre, ist gegenwärtig kaum denkbar. So verhält es sich zum Beispiel mit dem jüngst vorgeschlagenen Gesetze:

„Daß zwei zusammengesetzte Körper sich nur dann vereinigen könnten, wenn sie einen gemeinschaftlichen Grundstoff oder wenigstens ein isomorphes Element enthalten.“

Ueber den Werth einer solchen Theorie läßt sich nicht entscheiden, da der Urheber derselben sich nur allein darauf beschränkte, sie hinzustellen. Es leuchtet zwar ein, daß die am besten gekannten Salze dieser Bedingung entsprechen, und daß diejenigen Verbindungen, welche derselben minder genügen, im Allgemeinen weniger genau bekannt sind. Welchen Einfluß auf die Theorie der Wissenschaft kann aber eine Regel haben, zu deren Beweis mehr Zeit erforderlich ist, als die organische Chemie bedarf, um auf eine feste Grundlage gebracht zu werden? Und wie können wir zugeben, daß unsere Ansichten sich empyrischen Formeln dieser Art unterordnen sollen, während doch alles uns beweist, daß gerade das Studium der organischen Chemie allein es ist, wel-

ches uns zur Entdeckung der eigentlichen Grundgeſetze, denen die Verbindungen unterworfen ſind, führen kann.

Man braucht alſo für dieſe noch weniger genau gekannten Stoffe keine ausſchließliche Meinung anzunehmen, ſondern es iſt der Erforſchung der Wahrheit gewiß günſtiger, wenn man alle Meinungen wohlwollend beachtet, ſie unpartheiiſch mit kritiſchem Geiſte vergleicht, und beſonders jede allgemeine Anwendung da vermeidet, wo eine theoretiſche Anſicht nur für einen ſpeziellen Fall zu paſſen ſchien.

Hat der Leſer meine Zweifel richtig aufgefaßt, ſo wird er auch meine Hoffnung für die Zukunft theilen, und überzeugt ſeyn, daß zur Vollendung der ungeheuren Arbeit, welche noch zu thun übrig bleibt, die vereinten und gewiſſenhaften Anſtrengungen aller Chemiker erforderlich ſind; noch mangeln uns Thatſachen, durch deren Entdeckung ſich alle diejenigen, welche ſich mit dieſem Werke befaſſen wollen, großes Verdienſt erwerben können.

2974. Theorie der pyrogenen Subſtanzen*). Unter dieſem Namen und beſonders unter Brenzſäuren, verſteht man Subſtanzen, welche durch die Einwirkung des Feuers aus gewiſſen organiſchen Stoffen erzeugt werden. Die Bildung derſelben iſt gewiſſen Regeln unterworfen, die lange verkannt, aber jüngſt ſehr glücklich durch Pelouze feſtgeſtellt worden. Wir ſtellen hier die Hauptreſultate ſeiner hierüber gelieferten Unterſuchungen zuſammen.

Erhitzt man einen reinen organiſchen Körper, ſo tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem er der zerſtörenden Wirkung des Feuers nicht mehr widerſtehen kann. Nun vereinigen ſich diejenigen ſeiner Theilchen, welche ihrer chemiſchen Natur nach einander am meiſten entgegengeſetzt ſind, zu binären Verbindungen, und die noch übrigen Elemente bilden eine feuerbeſtändigere Verbindung, weil die Subſtanz zwei Stoffe verloren hat, deren Streben, ſich inniger mit einander zu verbinden, unaufhörlich die urſprüngliche Verbindung zu zerzerſtören drohte.

---

*) Dieſen Körpern könnte füglich die deutſche Benennung „Brenſtoffe" ertheilt werden. A. u. E.

Pelouze hat sich überzeugt, daß bei dieser Umbildung ternärer Verbindungen im Allgemeinen immer Wasser oder Kohlensäure erzeugt werde. Diese Produkte aber gehen aus der Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs hervor, welche auf Kosten des in der erhitzten Substanz vorhandenen Sauerstoffs statt findet.

Sobald ein organischer Stoff den Hitzgrad erreicht hat, in welchem seine Zersetzung statt finden kann, so tritt auch diese gegenseitige Reaction seiner Bestandtheile ohne Unterbrechung ein. Ueberschreitet man nun diesen Punkt und steigert die Hitze allmählig, so kann eine neue Verbrennung eintreten, in Folge deren auch ein neuer Brenzstoff entsteht.

2975. Die bei verschiedenen Temperaturen erzeugten Brenzprodukte können sehr auffallend von einander verschieden seyn; denn die Gallussäure z. B. verwandelt sich in einer Temperatur von 215° in Kohlensäure und Brenzgallussäure gemäß folgender Reaction:

$$C^{14}H^{6}O^{5} = C^{2}O^{2} + C^{12}H^{6}O^{3}$$

Wird aber die Temperatur schnell auf 250° erhöht, so erhält man Kohlensäure, Wasser und Metagallussäure und Brenzgallussäure zugleich, ohne daß nur die geringste Spur von Brenzgallussäure sich zeigte. Die folgende Formel stellt diese letzten Resultate dar:

$$C^{14}H^{6}O^{5} = C^{2}O^{2} + H^{2}O + C^{12}H^{4}O^{2}$$

Viele Beispiele unterstützen diese erstern Beobachtungen. So verwandelt sich auch die Aepfelsäure in Wasser und Malealsäure *) nach der Formel:

$$C^{8}H^{4}O^{4} = H^{2}O + C^{8}H^{2}O^{3}$$

Die Mekonsäure verwandelt sich in zwei neue Säuren, in die Metamekonsäure und die Pyromekonsäure bei bestimmten Temperaturen und nach folgenden Formeln:

$C^{14}H^{4}O^{7} = C^{2}H^{2} + C^{12}H^{2}O^{5}$ Metamekonsäure

$C^{14}H^{4}O^{7} = C^{4}H^{4} + C^{10}H^{4}O^{3}$ Pyromekonsäure.

---

*) Wir behalten diesen Namen, durch welchen zuerst in Journal f. prakt. Chemie von Erdmann u. Schweigger-Seidel Bd. 3. S. 28. der französische Ausdruck acide maléique übersetzt wurde, in Ermanglung eines bessern bei. A. u. E.

Man kann also hier sagen, daß wenn man ein Mittel fände, diesen Brenzstoffen das Wasser und die Kohlensäure wieder zu geben, welche sie verloren haben, so könnte man die ursprünglichen Substanzen, aus denen sie entstanden sind, wieder herstellen.

2976. Wo man Wasser und Kohlensäure so leicht aus einer organischen Substanz sich entbinden sieht, welche sich in einen andern vollkommen reinen Körper verwandelt, wird man zu glauben veranlaßt, daß dieses Wasser oder diese Säure vorher schon existirten und nur durch die Hitze abgeschieden worden seyen. Ich trete jedoch dieser Ansicht nicht bei und halte vielmehr im Gegentheil dafür, daß diese Körper aus der gegenseitigen Reaction zweier in der Substanz präexistirender Verbindungen hervorgehen, welche auf einander gerade so wirken, wie die Oxalsäure und das Ammoniak bei der Erzeugung des Oxamides.

Wollte man z. B. zu Gunsten der Präexistenz der Kohlensäure behaupten, daß die Mekonsäure, indem sie ein Atom Kohlensäure verliert, auch genau die Hälfte ihrer Sättigungscapacität einbüßt, so findet man in derselben Reihe einen sichern Prüfstein von der Richtigkeit dieses Argumentes. Indem nämlich die Mekonsäure zwei Atome Kohlensäure verliert, müßte dieselbe einen neutralen oder weniger sauren Körper geben, als der vorige war; nun aber liefert sie im Gegentheil eine doppelt so kräftige Säure.

Er würde demnach, glaube ich, ein eben so falscher Weg seyn, wie derjenige, der uns zu der Ansicht führte, daß die bei diesen Reaktionen freiwerdende Kohlensäure und Wasser schon präexistiren müßten in den Verbindungen, aus welchen sie sich entbinden. Diese Substanzen werden offenbar in den meisten Fällen erst gebildet.

Von äußerster Wichtigkeit aber wäre es, zu erforschen, nach welchen Regeln sich Wasser oder Kohlensäure bilden, warum ferner der Kohlenstoff vor dem Wasserstoff, der Wasserstoff vor dem Kohlenstoff verbrennt, oder warum endlich beide zugleich verbrennen.

Es ist nicht zu bezweifeln, daß man durch wechselseitige Vergleichung zweckmäßig gewählter Substanzen im Stande

seyn würde, den ursprünglichen Zustand des Kohlenstoffs oder Wasserstoffs zu bestimmen, welcher diese innerlichen Verbrennungen bewirkt; man würde durch diese Entdeckung der organischen Chemie einen äußerst wichtigen Dienst leisten.

Ich glaube nicht zu irren, wenn ich diese Erscheinungen jenen anreihe, welche sich bei der Bildung der Amide darbieten. Durch diese Zusammenstellung gebe ich sogar den Grad von Wichtigkeit zu erkennen, welche sie für mich zu haben scheinen, indem ich hierdurch andeute, daß ich die Existenz einer Reihe von Amiden anzunehmen geneigt bin, welche durch den Verlust einer aus Sauerstoff und Kohlenstoff bestehenden Verbindung gebildet werden.

Capitel IV.

Flüchtige organiſche Säuren.

2977. Die vorausgeſchickten Betrachtungen, gegenwärtig die einzigen, welche über das Geſammtgebiet der organiſchen Chemie im Allgemeinen anzuſtellen ſeyn möchten, gewähren ſchon beim Studium dieſer erſten Gruppe von Körpern einigen Nutzen; in der Folge aber werden wir noch häufiger davon Anwendung machen können.

Wir werden in dieſem Kapitel die folgenden Säuren betrachten:

Sauerkleeſäure	C^4O^3	Ameiſenſäure	$C^4H^2O^3$
Honigſteinſäure	C^8O^3	Eſſigſäure	$C^8H^6O^3$
Krokonſäure	$C^{10}O^4$	Milchſäure	$C^{12}H^8O^4$
		Benzoeſäure	$C^{28}H^{10}O^3$
		Bernſteinſäure	$C^8H^4O^3$
		Korkſäure	$C^{16}H^{12}O^3$
		Kampherſäure	$C^{20}H^{16}O^5$

Wir haben zu dieſen Hauptſäuren noch einige andere minder bekannte geſtellt und außerdem noch alle Körper, welche ſich dieſen Hauptſtoffen nähern, oder von ihnen abſtammen. Namentlich verſuchten wir, alle diejenigen Körper zu vereinigen, welche von einem und demſelben Radikal abzuleiten ſind, denn wir haben die Ueberzeugung, daß dieß das Mittel zur Erleichterung des Studiums iſt.

Sauerkleeſäure.

Synon. Oxalſäure, Zuckerſäure, kohlige Säure. Lat. Acidum oxalicum. Franz. Acide oxalique.

Wiegleb, Crells chem. Journal Bd. 2. S. 6. — Scheele Opuscula II, 187. — Bergmann, Opusc. I, 251. — Westrumb, dessen kleine phys. chem. Abhandl. I, 1. — Richter, dessen neuere Gegenstände VIII, 92. — Berzelius, Ann. de Chim. XCIV, 185. und Ann. de Chim. et de Phys. XVIII, 155. oder Gilbert Ann. XL, 250. und Poggend. Ann. XVII. — Berard, Ann. de Ch. LXXIII, 263. — Vogel, Schweigger J, II, 435 u. VII, 1. — Döbereiner, Schweig. J. XVI, 107. und XXIII, 66. — Dulong, Schweig. J. XVII, 230. — Gay-Lussac, Poggend. Ann. XVII, 171. u. XXI, 586. — Herrman, Poggend. ebend. XVIII, 369. — Turner, Dingler polyt. XLIV, 140. — Boussingault, Ann. d. Ch. et de Ph. LIV. 263.

2978. Die Sauerkleesäure, welche Scheele entdeckte, ist unter den Pflanzensäuren diejenige, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker fast am meisten in Anspruch nahm. Hinsichtlich ihrer Stärke kann sie beinahe mit den stärksten Mineralsäuren verglichen werden; sie wirkt kräftig auf die thierische Oekonomie; sie kann auf sehr verschiedene Weise erzeugt werden, und die Natur bietet sie uns unter sehr verschiedenartigen Umständen schon fertig dar.

Da sie nur Sauerstoff und Kohlenstoff enthält und der letztere darin auf einer niedrigern Oxydationsstufe als in der Kohlensäure sich befindet, so hat man vorgeschlagen, sie kohlige Säure zu nennen. Allein ihr organischer Ursprung und ihre Eigenschaften verhindern ihre Anreihung zu den Mineralsäuren, so lange nämlich die die organischen Körper betreffende Hauptfrage noch unentschieden bleiben wird. Der Name Zuckersäure, unter welchem man sie ehedem auch aufführte, erinnert daran, daß sie auch durch die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker erzeugt werden kann. Allein die Sauerkleesäure entsteht nicht nur durch eine bloße einfache Oxydation des Zuckers, sondern es bildet sich auch Wasser bei dieser Reaction.

Die Sauerkleesäure ist gleich mehreren Mineralsäuren nie vollkommen rein darzustellen, denn sie ist stets noch entweder mit Wasser oder mit Basen verbunden. Die aus ihren Auflösungen krystallisirende Säure hält Krystallwasser zurück, welches ihr in der Hitze entzogen werden kann. Nach dem Austrocknen aber enthält sie immer noch eine gewisse

Menge Wasser, welches ihr nur dann entzogen werden kann, wenn sie mit Basen vereinigt wird. Sonach kann die Sauerkleesäure nur im Salzzustand ganz wasserfrei dargestellt werden.

Es krystallisirt diese Säure in vierseitigen farblosen, durchsichtigen Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung. In freier Luft verwittern sie, indem sie ihr Krystallwasser verlieren. Mit Wasser zusammen gebracht, zerspringen die Krystalle unter Knistern, wobei sich stets etwas Gas entbindet, gerade als wenn die Krystalle bei ihrer Bildung etwas von dem Gase eingeschlossen hätten, welches bei Erzeugung der Sauerkleesäure stets als Nebenprodukt auftritt. Acht Theile kaltes Wasser lösen einen Theil trockene Sauerkleesäure auf; bei Anwesenheit von Salpetersäure, oder wenn die Temperatur erhöht wird, ist die Auflöslichkeit dieser Säure bedeutend größer. Auch im Alkohol ist sie löslich. Um schöne Krystalle davon darzustellen, muß man sie sogar in wäßrigem Weingeist auflösen. Sie löst sich unverändert in Schwefelsäure und Salpetersäure auf, wenn diese mit Wasser verdünnt sind.

Der Geschmack der Sauerkleesäure ist stark sauer und selbst sehr verdünnte Auflösungen röthen die Lackmustinctur noch ziemlich stark. Erhitzt schmilzt sie anfangs in ihrem Krystallwasser, dann zersetzt sie sich oder verflüchtigt sich mehr oder minder, je nach der Temperatur. Bei 115° in einer Retorte erhitzt, zersetzt sie sich unter Entbindung von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, die in dem Verhältniß von 6 Volum zu 5 frei werden. Zugleich geht Ameisensäure über und Krystalle von Sauerkleesäure, die nur geringen Wassergehalt besitzt, sublimiren sich in dünnen Schichten. In der Retorte bleibt nur wenig Kohle zurück. Bringt man die Sauerkleesäure dagegen in eine glühende Röhre, so erzeugt sich Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, ein geringer Absatz von Kohle und eine fast unbestimmbar kleine Menge eines öligen Stoffes.

Die Sauerkleesäure ist an der Luft unveränderlich; eben so verhält sie sich auch in einer Chloratmosphäre, selbst

wenn sie unter diesen Umständen mehrere Monate lang dem Sonnenlichte ausgesetzt ist. Von der Salzsäure wird sie unverändert aufgelöst. Konzentrirte Salpetersäure tritt ihr einen Theil ihres Sauerstoffs ab, um sie in Kohlensäure zu verwandeln. Bringt man sie mit der 20 bis 30fachen Menge konzentrirter Schwefelsäure zusammen und erhitzt das Gemenge gelinde, so zersetzt es sich rasch in gleiche Volume Kohlensäure und Kohlenoxydgas, während die Schwefelsäure, die sich dadurch nicht färbt, das in der Sauerkleesäure gebunden gewesene Wasser zurückhält.

Das Manganüberoxyd, braune Bleiüberoxyd, Kobaltüberoxyd, Nickelüberoxyd und die Chromsäure zerstören, wenn sie mit Sauerkleesäure gekocht werden, einen Theil derselben, und erzeugen Kohlensäure aus ihr. Die zugleich auf niedrigere Oxydationsstufen reduzirten Oxyde verbinden sich mit einem Antheil nicht zersetzter Säure. Die Sauerkleesäure reagirt auf Chlor-Goldsolution und entwickelt unter Aufbrausen Kohlensäure, während metallisches Gold niederfällt.

2979. Die Sauerkleesäure ist aus 3 Volumen Sauerstoff und 4 Volumen Kohlendampf gebildet. Dieses Verhältniß läßt sich aus den bei der Zersetzung mittelst Schwefelsäure sich ergebenden Produkten ermitteln; auch läßt es sich aus der Goldmenge berechnen, welche die Sauerkleesäure reduzirt. Es ist demnach die wasserfreie Oxalsäure, so wie sie im sauerkleesauren Blei existirt, zusammengesetzt aus:

4 At. Kohlenstoff	153,04	oder	33,77
3 At. Sauerstoff	300,00	—	66,23
	453,04		100,00

Die getrocknete Sauerkleesäure enthält:

1 At. Sauerkleesäure	453,04	oder	80,10
2 At. Wasser . .	112,48	—	19,90
	565,52		100,0

Endlich enthält die auf nassem Wege krystallisirte Sauerkleesäure:

1 At. trockne Sauerkleesäure	453,04	oder	57,30
6 At. Wasser . . .	337,44	—	42,70
	790,48		100,00

Die Sauerkleesäure ist viel stärker als die Kohlensäure, obschon diese mit mehr Sauerstoff verbunden ist, und dasselbe Radikal enthält; man könnte hieraus die Vermuthung schöpfen, daß sie nicht einfach aus Kohlenstoff und Sauerstoff gebildet sey; allein aus zahlreichen Versuchen ergiebt sich mit Sicherheit, daß sie wirklich auf die angegebene Weise zusammengesetzt ist. Dulong suchte diese Anomalie zu erklären, indem er die Sauerkleesäure als eine Wasserstoffsäure betrachtet, die aus Kohlensäure und Wasserstoff zusammengesetzt ist. Nach ihm ist also die getrocknete Säure die eigentliche Sauerkleesäure oder Wasserstoff-Kohlensäure (Hydrocarbonsäure). Die krystallisirte Säure ist die wasserhaltige Wasserstoff-Kohlensäure. Die wasserfreie nebst dem Sauerstoff der Basis, mit welcher sie verbunden ist, würde Kohlensäure bilden, welche seiner Annahme gemäß, in den sauerkleesauren Salzen unmittelbar mit den Metallen selbst vereinigt seyn soll.

Diese Ansichten stimmen ganz mit der Zusammensetzung der sauerkleesauren Salze überein, denn in diesen Salzen ist der Sauerstoffgehalt der Säure gerade dreimal so groß als der in den dadurch gesättigten Basen, was gerade vier Atome Sauerstoff auf vier Atome Kohlenstoff ausmacht. Die meisten Eigenschaften der Sauerkleesäure lassen sich auch sehr gut durch diese Hypothese erklären. Die Salpetersäure würde dann den Wasserstoff der Wasserstoffsäure unter Kohlensäure-Entbindung verbrennen, wie sie dieß bei der Hydrochlorsäure thut, wobei sie das Chlor frei macht. Das Goldchlorid, indem es den Wasserstoff, vermöge seines Chlorgehalts daraus aufnimmt, würde eine gleiche Wirkung äußern. Die Wirkung der besonderen (s. §. 773) Oxyde würde ganz mit der des Manganüberoxydes auf die Salzsäure verglichen werden können. Man kann diese Erscheinungen auch sehr gut erklären, wenn man die Sauerkleesäure als eine Sauerstoffsäure betrachtet; übrigens, wenn man sie für eine Wasserstoffsäure hält, so ist es schwierig zu erklären, warum die Kohlensäure nicht durch das Chlor aus ihrer Verbindung mit Wasserstoff ausgetrieben wird. Die folgenden Formeln drücken beide Ansichten aus:

		Dulong.
Wasserfreie Säure	C^4O^3	existirt nicht
Wasserhaltige —	$C^4O^3H^2O$	C^4O^4,H^2
Krystallisirte —	$C^4O^3H^6O^3$	$C^4O^4,H^2+H^4O^2$
Sauerkleesaures Blei	C^4O^3,PbO	C^4O^4,Pb

2980. Die Sauerkleesäure läßt sich auf verschiedene Weise erzeugen. Kali- und Natronhydrat bilden in einer Temperatur von 200° nach Gay-Lussacs Versuchen mit vielen Pflanzenstoffen sauerkleesaure Salze, wenn die Luft dabei nicht einwirken kann. Ferner bilden der Zucker, die Stärke, die Holzfaser, die Seide, die Wolle und überhaupt die meisten organischen Substanzen, Sauerkleesäure, wenn sie mit der gehörigen Menge Salpetersäure behandelt werden. Um sie mit Leichtigkeit rein darzustellen, zieht man den Zucker vor. Aus 3 Th. Zucker und 30 Th. Salpetersäure von 1,12 spez. Gew. erhält man 1 Th. Sauerkleesäure. Anfangs erhitzt man nur gelinde, läßt dann aber das Gemenge kochen, und dampft die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ab. Bei dieser Reaction entbindet sich sehr viel Kohlensäure und salpetrige Säure, und die letztere kann wieder angewendet werden zur Umwandlung des Schwefels in Schwefelsäure. Die aus der syrupdicken Flüssigkeit anschießenden Krystalle läßt man abtropfen und krystallisirt sie um. Wenn man bei dieser Operation zu viel Salpetersäure anwenden wollte, so würde man den Zucker ganz in Kohlensäure verwandeln. Würde man im Gegentheil zu wenig Salpetersäure anwenden, so erzeugte sich statt Sauerkleesäure nur Oxalwasserstoffsäure (acide oxalhydrique).

Robiquet empfiehlt folgendes Verfahren als sehr zweckmäßig. Man erhitzt in tubulirten Retorten 24 Stärkmehl mit 72 Th. Salpetersäure. Ist die Einwirkung der Säure vorüber, so giebt man noch 24 Th. hinzu. Hierauf läßt man die Flüssigkeit krystallisiren, und erhält ungefähr 5 Th. Sauerkleesäure. Man gießt nun auf die Mutterlauge nach und nach wieder 24 Th. Salpetersäure, und läßt wieder krystallisiren, wodurch man 2 Th. Sauerkleesäure erhält. Diese Operation wird noch zweimal wiederholt und man er-

hält dann aus 24 Th. Stärkmehl und 144 Salpetersäure ungefähr 12 Th. Sauerkleesäure.

Der Vortheil, die Salpetersäure nach und nach auf die Substanz einwirken zu lassen, besteht darin, daß diese Säure nicht so leicht auf die schon gebildete Oxalsäure reagiren kann. In den ersten Flüssigkeiten ist zwar viel Oxalwasserstoffsäure, allein ihre Gegenwart bringt keinen Nachtheil, weil sie nicht krystallirt und sich selbst wieder leicht durch neue Zugaben von Salpetersäure in Oxalsäure umwandelt. Es ist sonach keinem Zweifel unterworfen, daß diese allmählige Einwirkung der Salpetersäure vorgezogen werden muß. Durch allmähliges Eintröpfeln der Säure in die Retorte würde vielleicht dasselbe Resultat erzielt werden, ohne daß dann die Dauer der Operation so übermäßig verlängert zu werden braucht.

Die Sauerkleesäure ist in der Natur sehr verbreitet. Das saure oxalsaure Kali (Sauerkleesalz) findet sich in dem Safte vieler Pflanzen und zwar unter andern in Oxalis acetosella, Rumex acetosa, Rumex acetosella, Oxalis corniculata, Geranium acetosellum. Vorzüglich aus den ersten beiden und besonders aus Oxalis acetosella wird es gewonnen. Das Natron ist in den Vareckſorten als sauerkleesaures Salz vorhanden. Die Lichenarten, welche auf Kalksteinen wachsen, enthalten fast alle sauerkleesauren Kalk und zwar in solcher Menge, daß man es daraus selbst in ziemlicher Masse abscheiden könnte. Zuweilen findet man dieses auch in regulären mikroscopischen Krystallen in den Gefäßen der Pflanzen und besonders in denen, welche vor Alter abgestorben sind; es ist dann offenbar ihrem Wachsthume nachtheilig, weil es das Aufsteigen des Saftes hindert. Die Oxalsäure soll sich ferner im freien Zustande in der häutigen Hülle der Kichererbsen finden, und mit Kalk verbunden hat man sie auch in gewissen Harnsteinen entdeckt. Diese Harnsteine sind sogar die gefährlichsten, denn man kann sie ihrer bedeutenden Härte wegen selbst poliren wie Marmor. Sie sind auf der Oberfläche sehr rauh und zuweilen sogar mit Spitzen versehen, welche die Harnblase verletzen; sie färben sich dann braunroth von dem aus den

Wunden fließenden Blute. Ihrer Aehnlichkeit mit den Maulbeeren wegen hat man ihnen den Namen Maulbeersteine gegeben.

Endlich findet man in einigen Braunkohlen basisch oxalsaures Eisenoxyd, welches die Mineralogen Humboldtin, Oxalit oder Eisenresin nannten.

Die Sauerkleesäure wird aus dem Sauerkleesalz ausgeschieden. Man löst zu dem Ende dieses Salz in heißem Wasser auf, und fällt die Oxalsäure durch essigsaures Blei als oxalsaures Blei. Wird hierauf der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich schwefelsaures Blei und die Sauerkleesäure wird frei. Um die überschüssige Schwefelsäure wieder wegzuschaffen, digerirt man die Flüssigkeit mit Bleiglätte oder oxalsaurem Baryt. Das oxalsaure Blei kann auch zersetzt werden, indem man es im Wasser aufschlämmt und hierauf Schwefelwasserstoff durchleitet. Es bildet sich dann unauflösliches Schwefelblei und freie Sauerkleesäure. Die aus dem Sauerkleesalz abgeschiedene Oxalsäure bildet viel schwieriger schöne Krystalle, als die mittelst Salpetersäure bereitete; wahrscheinlich rührt dieß von etwas löslicher organischer Substanz her, welche im Sauerkleesalz noch vorhanden ist. Man beseitigt das der Krystallisation entgegenstehende Hinderniß dadurch, daß man die Auflösung mit etwas Salpetersäure kochen läßt.

Die Sauerkleesäure wird beim Kattundruck und zur Vertilgung der Rostflecken angewendet.

2981. Sauerkleesaure Salze oder Oxalate. Die Oxalsäure kann sich in fünf verschiedenen Verhältnissen mit Basen verbinden. Man kennt nämlich neutrale oxalsaure Salze, in denen die Säure dreimal mehr Sauerstoff als die Basis enthält; ferner doppelt und vierfach, halb- und zwei Drittel oxalsaure Salze *).

Die wasserfreien oxalsauren Salze werden durch die trockne Destillation zersetzt, ohne einen Kohlenrückstand zu

*) In diesen verhält sich, wenn man in den Neutralsalzen das Verhältniß der Säuremenge zur Basismenge wie 1 : 1 annimmt, dann die Säure und Basis der Reihe nach wie 2 : 1, 4 : 1, 1 : 2, 2 : 3.

schlossen, und es ist das Glück eines Volkes, wenn sich die Weise, welche in der Tendenz der Geschichte gegründet ist, mit der Weise, welche einer besondern Verfassung zukommt, die Verhältnisse ordnet. Diejenige Weise, welche der Tendenz der Geschichte entspricht, ist die allgemeine und innerste, welche das Wesen, die Substanz eines Volkes ausmacht, und diese ist es, welche sich in den Sitten, in seiner Verfassung und Gesetzen ausdrückt. Diejenige Weise, welche dem entspricht, was wir Staatsklugheit oder Politik nennen, ist die, welche sich innerhalb dieser Verfassung, Gesetzen, Sitten und Charakter, selbst auch das Verhältniss zur fremden Staaten ordnet.

Durch die Verfassung eines Volkes, in der Weise seiner besondern Existenz, ist dasselbe, was es ist, und diese Weise seiner Existenz, die Verfassung, hat es Mühe, Kriege, Revolutionen, Unterdrückungen, Leiden, Barbarei, Verderben und Elend, Tyrannei und Sklaverei, Unglück und Schande, Verlust seiner Selbstständigkeit und Freiheit zu vermeiden. Ein Volk, welches diese Verfassung und Weise seiner Existenz hat, ist glücklich, und ein Volk, welches sie nicht hat, ist unglücklich.

Die moralische Verfassung eines Volkes, seine Sitten, Gesetze, Gewohnheit und Charakter sind das Mächtige und Heilige. Dasjenige, was Recht und Gerechtigkeit ist, entdecken, finden, wissen, ist die Sache der Gesetzgebung und weiterhin der Gesetze. Diese sind das wesentliche und nur das wahrhaft Heilige, wenn sie vollkommen gerathen sind. Einige besitzen schon ein Gut, wenn sie einen Charakterschmidt, und sie haben weiterhin Besonderheit dieses Charakters, wenn sie ihn in seinen Gesetzen, Sitten und Gewohnheiten, den ungetrennigsten Gliedern, herausbringen.

Diese Gesetze sind nun eine allgemeine Existenz, die Existenz einer, die Existenz aller und in Allen.

säuren zersetzbar, weshalb man zur Entdeckung des Kalkes überall Oxalsäure oder lösliche oxalsaure Salze anwenden kann; ebenso wird bei Analysen der Kalk immer als oxalsaurer Kalk gefällt. Die Sauerkleesäure entreißt den Kalk selbst der Schwefelsäure und das Salz, welches sich bildet, fällt nach und nach sogar aus einer etwas sauren Flüssigkeit nieder.

Die Oxalate mit Oxyden der dritten Abtheilung können sich durch die wechselseitige Reaction des Metalls mit Säure und Wasser bilden, und die Oxalsäure wirkt dann genau wie die Schwefelsäure und Salzsäure unter gleichen Umständen. Die unlöslichen Oxalate erhält man durch doppelte Wahlverwandtschaft, gewöhnlich mittelst sauerkleesaurem Kali; die übrigen Oxalate werden gewöhnlich dargestellt, indem man die Oxyde in Oxalsäure auflöst.

2982. Sauerkleesaures Kali. Die Oxalsäure kann sich in drei verschiedenen Verhältnissen mit dem Kali verbinden, und zwar so, daß es ein neutrales Salz, ein Bioxalat und ein Quadrioxalat damit bildet. Diese von Wollaston zuerst erkannte Thatsache, lieferte das erste bestimmte Beispiele von Verbindungen in multiplen Verhältnissen.

Das neutrale sauerkleesaure Kali erhält man durch Sättigung des Sauerkleesalzes mit ätzendem oder kohlensaurem Kali. Es löst sich in der doppelten Menge kalten Wassers auf. Die Sauerkleesäure bildet in einer konzentrirten Auflösung dieses Salzes einen Niederschlag von saurem Oxalat. Dieselbe Wirkung bringt sie in neutralem oxalsaurem Natron und Lithion hervor. Das neutrale oxalsaure Kali besteht im wasserfreien Zustand aus

1 At. Sauerkleesäure	= 453,04	oder	43,44
1 At. Kali . . .	= 589,91		56,56
	1042,95		100,00

Doppelt sauerkleesaures Kali. Das Sauerkleesalz besteht aus einem Gemenge von doppelt und vierfach oxalsaurem Kali, in welchem gewöhnlich das erste vorherrscht. Die Pflanzen, woraus man es gewinnt werden noch jung, ob-

eines vollständig erfahrenen, geübten Mannes gehört, so wird den Anfänger schon eine kleine Scala, worunter sich auch Ein- und Zwei-Pfünder befinden, mehr als genug beschäftigen. Hat er sich mit dieser vertraut gemacht, so kann er sich an eine größere wagen, und nach dieser weiter zu den Fünf- und Zehn-Pfündern übergehen. Die Scala ist bestimmt, sie soll den Anfänger vor Verlusten schützen, und ihn nicht verleiten, sich in größere Geschäfte einzulassen, als seine Kräfte dazu gehören, um sich dieser weiter zu den Fang- oder auch gar Treib-Netzen zu wenden, wo er dann schon ein ganz anderer Mann sein muß, um sich in diesen Gewässern zu bewegen, und nicht Gefahr zu laufen, sich in ihnen zu verwickeln, und darin zu Grunde zu gehen.

Die Scala ist folgende:

Zwei Pfünder	von 99 ℔	bis 97	
Ein Pfünder	„ 50 ℔	„ 48½	
Halbe Pfünder	„ 25 ℔	„ 24¼	100
Viertel Pfünder	„ 12½ ℔	„ 12	
Ein Loth	„ 1¾ ℔	„ 1½	

Diese Scala ist zweckmäßig eingetheilt, und ist für den Anfänger hinlänglich. Wenn sich derselbe mit ihr vertraut gemacht hat, so kann er sich an eine größere wagen, und nach dieser weiter zu den Fünf- und Zehn-Pfündern übergehen. Die Scala ist bestimmt, sie soll den Anfänger vor Verlusten schützen, und ihn nicht verleiten, sich in größere Geschäfte einzulassen, als seine Kräfte dazu gehören, um sich dieser weiter zu den Fang- oder auch gar Treib-Netzen zu wenden, wo er dann schon ein ganz anderer Mann sein muß, um sich in diesen Gewässern zu bewegen, und nicht Gefahr zu laufen, sich in ihnen zu verwickeln, und darin zu Grunde zu gehen.

Die Scala ist folgende:

Zwei Pfünder	von 99 ℔	bis 97	
Ein Pfünder	„ 50 ℔	„ 48½	
Halbe Pfünder	„ 25 ℔	„ 24¼	100
Viertel Pfünder	„ 12½ ℔	„ 12	
Ein Loth	„ 1¾ ℔	„ 1½	

Man wendet das Sauerkleesalz gleich einer schwachen Säure auch zum Blankbeitzen der Metalle an, und schafft damit Dinten- und Rostflecken aus Zeugen; dabei bildet sich dann oxalsaures im Wasser lösliches Eisenoxyd. Da das oxalsaure Eisenoxydul sich leichter als das Oxydsalz bildet, so erreicht man diesen Zweck leichter, wenn man die Auflösung des Sauerkleesalzes, ehe man die fleckige Wäsche hineinbringt, mit Zinn kochen läßt. Das sich bildende oxalsaure Zinn, welches wie die Zinnoxydulsalze reduzirend wirkt, bringt das Eisenoxyd auf das Minimum der Oxydation zurück.

Durch Sättigung des Säureüberschusses im zweifach oxalsauren Kali, mittelst einer andern Basis, lassen sich Doppelsalze erzeugen, welche gewöhnlich im Wasser auflöslich sind.

Sauerkleesaures Natron. Das Neutralsalz schmeckt wenig, ist im Wasser nicht sonderlich auflöslich und krystallisirt verworren. Ein geringer Kaliüberschuß vermehrt seine Löslichkeit. Man kennt bis jetzt nur ein Bioxalat, aber noch kein Quadrioxalat des Natrons.

Sauerkleesaures Kali-Natron. Die Krystalle dieses Salzes gleichen dem äußern Ansehen nach dem Alaun und wittern an der Luft aus.

2983. Sauerkleesaurer Baryt. Das neutrale Barytsalz ist fast ganz unlöslich. Es wird hydratisch gefällt, löst sich in einem Säureüberschuß auf und bildet dann ein krystallisirbares saures Salz, welches mehr Auflöslichkeit besitzt, aber in kochendem Wasser sich wieder in neutrales und ein noch saureres Salz zersetzt, wovon das erstere niederfällt, während das zweite aufgelöst bleibt.

Sauerkleesaurer Strontian. Dieses Salz ist geschmacklos und pulverig. Zu seiner Auflösung bedarf es ungefähr 2000 Th. Wasser; ein Säureüberschuß aber vermehrt seine Löslichkeit.

Sauerkleesaurer Kalk. Er ist gänzlich unlöslich und wird häufig bei Analysen erhalten. Aus sauren Auflösungen fällt er nur langsam nieder. Die Salpetersäure,

Salzsäure, und Oxalsäure lösen kleine Mengen davon auf; zuweilen befindet es sich in einem so fein zertheilten Zustand, daß man zu den Filtern sehr dichtes Papier anwenden muß, ja selbst zuweilen doppelte Filter. Diese Erscheinung zeigt sich besonders dann, wenn es aus einer sauren Auflösung niedergefallen ist. Es fällt der oxalsaure Kalk stets als Hydrat nieder, und das Wasser enthält dann ebenso viel Sauerstoff als der Kalk. Durch gelinde Erhitzung läßt es sich daraus wieder entfernen; erhitzt man es aber stark, so erzeugen sich brenzliche Stoffe und man erhält die bereits oben erwähnten Produkte. Es besteht dieses Salz aus:

1 At. Sauerkleesäure	=	453,04	oder 55,99	100
1 At. Kalk	=	356,02	44,01	
wasserfreier oxalsaurer Kalk	=	809,06	87,79	100
2 At. Wasser	=	112,48	12,21	
Oxalsaurer Kalk bei 100° getrocknet		921,56		

2984. Sauerkleesaure Magnesia. Sie ist im Wasser fast ganz unlöslich. Gießt man übrigens oxalsaures Ammoniak in eine sehr verdünnte Auflösung eines Magnesiasalzes, so entsteht kein Niederschlag. Es erzeugt sich dann ein Doppelsalz aus oxalsaurer Magnesia und Ammoniak, welches einen gewissen Grad von Löslichkeit besitzt, und welches selbst aus konzentrirten Flüssigkeiten sich erst nach geraumer Zeit niederschlägt, wenn man das Gemenge von oxalsaurem Ammoniak und Magnesiasalz nicht bis zum Sieden erhitzt. Will man reine oxalsaure Magnesia bereiten, so muß man Magnesia mit Sauerkleesäure digeriren, oder ein Magnesiasalz durch oxalsaures Kali zersetzen.

Sauerkleesaure Thonerde. Das Neutralsalz ist unlöslich; mit Säureüberschuß ist es aber dergestalt leicht löslich, daß es zerfließt.

Sauerkleesaure Thonerde—Kali. Es ist leicht auflöslich, krystallisirt nicht, ist aber auch nicht zerfließlich; man erzeugt es, indem man sauerkleesaures Kali durch Thonerdehydrat sättigt.

Sauerkleesaure Beryllerde ist leicht löslich und nicht krystallisirbar, und zeichnet sich durch einen noch süßern Geschmack vor den übrigen Salzen derselben Basis aus.

2985. Sauerkleesaures Mangan. Das Oxydsalz ist nicht sehr beständig, und selbst bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich unter Kohlensäureentbindung. Dieses Salz besitzt die Eigenschaft, die Löslichkeit des an sich im Wasser sehr wenig löslichen, oxalsauren Manganoxyduls bedeutend zu vermehren. Ein gleiches Verhalten zeigt sich bei den oxalsauren Eisensalzen.

Sauerkleesaures Eisen. Sowohl das Oxydul als das Oxyd geben neutrale und saure oxalsaure Salze. Gewöhnlich erhält man die neutralen Oxalate dieser Basen als wenig lösliche Pulver. Mit einem Säureüberschuß krystallisirt das Oxydsalz in Säulen. Daß das basisch-oxalsaure Eisenoxyd als Mineral gefunden wird, wurde bereits oben erwähnt.

Sauerkleesaures Zink. Es ist im Wasser unlöslich, ebenso wie im Ammoniak, weshalb es leicht von vielen andern oxalsauren Salzen getrennt werden kann.

Sauerkleesaures Kobalt und Nickel. Beide Salze sind im Wasser unlöslich und ebenso in überschüssiger Oxalsäure. Das Wasser, welches sie noch zurückhalten, enthält zweimal so viel Sauerstoff als die Basis. Durch Glühen werden ihre Oxyde reduzirt. Sie sind im Ammoniak löslich, und wenn ein Gemenge von den Auflösungen beider Salze in diesem Alkali der Luft ausgesetzt wird, so fällt das oxalsaure Nickel zuerst daraus nieder und zwar in dem Maaße, als das Ammoniak sich verflüchtigt. Das oxalsaure Kobalt präzipitirt sich erst später. Diese Eigenschaften werden bei der Analyse benützt (§. 1931.) Das oxalsaure Kobalt löst sich leichter im kohlensauren als im Aetzammoniak auf.

2986. Sauerkleesaures Kupfer. Das einfache Salz ist hellblau im Wasser unlöslich, dagegen auflöslich in Sauerkleesäure. Es bildet mit mehrern Oxalaten Doppelsalze.

Sauerkleesaures Kupfer — Kali. Beide Oxalate verbinden sich zu gleichen Antheilen, aber das Wasser wird in zwei verschiedenen Verhältnissen davon aufgenommen, wodurch auch zwei verschiedene Krystallformen desselben möglich sind. Enthält das Salz auf ein Atom oxalsau-

res Kupfer und ebenso viel oxalsaures Kali 8 Atome Wasser, so krystallisirt es in prismatischen Nadeln und effloreſcirt an der Luft, indem es die Hälfte seines Wassergehaltes verliert. Krystallisirt es dagegen mit demselben Wassergehalt, den das effloreſcirte Salz hat, so erscheint es in dicken Tafeln.

Sauerkleesaures Kupfer-Ammoniak. Diese Körper können sich in dreierlei Verhältnissen mit einander vereinigen. Das neutrale Salz besteht aus:

1 At. Ammoniak	=	214,52	oder 10,9
1 At. Kupferoxyd	=	495,70	25,6
2 At. Oxalsäure	=	906,08	46,2
6 At. Wasser	=	337,50	17,3
		1953,80	100,0

Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man sauerkleesaures Kupfer mit einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniak digerirt, und die Flüssigkeit nachher abdampfen läßt. Die kleinen Krystalle, welche man erhält, lösen sich nicht in reinem Wasser auf, sondern werden dadurch etwas verändert und detoniren in der Hitze.

Dasjenige Salz, welches man bereitet, indem man eine Auflösung von oxalsaurem Kupfer in Aetzammoniak der Luft aussetzt, besteht aus:

1 At. Ammoniak	214,52	oder 16,7
1 At. Kupferoxyd	495,70	39,2
1 At. Sauerkleesäure	453,04	35,3
1 At. Wasser	56,25	8,8
	2119,51	100,0

Endlich, wenn man einen Ueberschuß von oxalsaurem Kupfer in Ammoniak digerirt, so bildet sich ein basisches wasserfreies Doppelsalz, welches sich an der Luft nicht verändert und das enthält

1 At. Ammoniak	214,52	oder 10,1
2 At. Kupferoxyd	991,40	46,9
2 At. Sauerkleesäure	909,08	43,0
	2112,00	100,0

Sauerkleesaures Blei. Dieses Salz ist im Wasser unlöslich und wird im wasserfreien Zustand gefällt. Es ist etwas in Sauerkleesäure auflöslich. Erhitzt man es in verschlossenen Gefäßen, so wird das Oxyd theilweise reduzirt, wenigstens wenn man nicht zu gelinde feuert. Im letztern Fall erhält man reines Bleiunteroxyd *). In freier Luft erhitzt, hinterläßt es immer einen Rückstand von Bleioxyd. Es besteht dieses Salz aus

1 At. Sauerkleesäure	453,04	oder	24,51
1 At. Bleioxyd . .	1394,60		75,49
	1847,64		100,00

Sauerkleesaures Queckſilber. Es löst sich kaum merklich im Wasser auf. Ein leichter Stoß reicht schon hin, es unter schwacher Explosion zu zersetzen.

2987. Sauerkleesaures Ammoniak. Dieses Salz wird gewöhnlich bereitet, indem man Ammoniak durch Sauerkleesäure sättigt, und das Produkt krystallisiren läßt. Es ist farblos und krystallisirt in langen Prismen, die durch zwei Endflächen zugeschärft sind. Sein Geschmack ist stechend, salmiakähnlich, und im warmen Wasser ist es weit löslicher als im kalten.

Wird es in der Hitze zersetzt, so liefert es besondere Produkte, welche weiter unten näher betrachtet werden. Im Sonnenlichte reagirt dies aufgelöste Salz auf eine Aetzsublimatauflösung und zwar so, daß letzterer in Queckſilberchlorür reduzirt wird. Es bildet sich salzsaures Ammoniak und Kohlensäure geht weg. Das oxalsaure Ammoniak enthält

1 At. Sauerkleesäure	453,04	oder	58,0
1 At. Ammoniak . .	214,52		27,5
2 At. Wasser . . .	112,50		14,5
trocknes oxalsaures Ammoniak	780,06		100,0

*) Dulong hatte zuerst auf die Bildung eines Bleiunteroxydes unter diesen Umständen aufmerksam gemacht, was später auch von Bouſſingault bestätigt wurde. Der letztere Chemiker behauptet, daß dieses Unteroxyd gerade die Hälfte Sauerstoff weniger, als das Massikot enthielte.

1 At. Sauerkleesäure	453,04	oder 50,7
1 At. Ammoniak	214,52	24,0
1 At. Wasser	225,00	25,3
krystallis. oxals. Ammoniak	892,56	100,0

Doppeltsauerkleesaures Ammoniak. Es entsteht dieses Salz, wenn dem vorigen noch Sauerkleesäure oder auch irgend eine andere Säure, wie z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure ꝛc. zugesetzt wird; es ist krystallisirbar, aber minder löslich als das vorige. Es enthält:

2 At. Sauerkleesäure	906,08	57,6
1 At. Ammoniak	214,52	13,6
8 At. Wasser	450,00	28,8
	1570,60	100,0

Oxamid.

2988. Das Oxamid ist eine eigenthümliche Substanz, welche sich bildet, wenn man das Oxalsaure Ammoniak destillirt. Man nimmt, um es zubereiten, 200 bis 300 Grm. dieses Salzes und bringt es in eine Retorte, welche man mit einem Vorstoß und tubulirter Vorlage versieht, in welche man eine Röhre einsetzt, mittelst der man die Gase unter Queckſilber auffangen kann, wenn man sie untersuchen will. Die Retorte wird nun allmählig erhitzt; das oxalsaure Salz wird undurchsichtig und entbindet bald Wasser und Ammoniak. Hierauf blähen sich die an den Wänden der Retorte liegenden Theile auf, kochen und verschwinden schnell. Die Zersetzung schreitet nun von Schicht zu Schicht weiter fort und zuletzt bleibt nur ein unbedeutender kohliger Rückstand.

Ist die Destillation beendigt, so findet man in der Vorlage Wasser, welches viel kohlensaures Ammoniak und eine flockige graulich weiße Substanz aufgeschlämmt enthält. Der Retortenhals ist mit Krystallen von kohlensaurem Ammoniak überzogen, und enthält außerdem noch die oben genannte graulich weiße Substanz in reichlicher Menge ab-

gelagert. Man vereinigt nun den vom Retortenhals abgenommenen Sublimat mit der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit, verdünnt noch mit Wasser, bringt alles auf ein Filter, und wäscht mit vielem Wasser den darauf bleibenden Körper aus; dieser erscheint dann als ein weißes, im kalten Wasser unlösliches Pulver und ist das Oxamid.

Während der Destillation entbinden sich verschiedene Gase, nämlich Kohlensäure, Ammoniak, Kohlenoxydgas und Cyan. Operirt man mit der oben angegebenen Menge, so erhält man kaum mehr als 8 bis 10 Grm. Oxamid.

Das reine Oxamid ist weiß, pulverig oder körnig, und hat weder Geschmack noch Geruch. Es reagirt weder auf Curcuma noch auf Lakmus. Erhitzt man es in einer offenen Röhre, so verflüchtigt es sich und krystallisirt wieder verworren an den kalten Theilen der Röhre. Wird es in einer Retorte erhitzt, so schmilzt es und kocht überall, wo es die Retortenwände unmittelbar berührt, und zersetzt sich nun zum Theil, indem es Cyan liefert, während ein Theil sich sublimirt. Eine braune, voluminöse und leichte Kohle bleibt als Rückstand.

Das kalte Wasser löst fast nichts vom Oxamid auf, dagegen löst es sich etwas im kochenden Wasser, woraus es sich aber wieder beim Erkalten in krystallinischen Flocken abscheidet. Der Alkohol nimmt gar nichts davon auf. Das Oxamid enthält

C^4	=	153,04	27,6
H^4	=	25,00	4,5
Az^2	=	177,02	31,8
O^2	=	200,00	36,1
		555,06	100,0

Es ergiebt sich hieraus, daß es sich vom oxalsauren Ammoniak nur darin unterscheidet, daß es zwei Atome Wasser weniger enthält. Demnach ist seine Entstehung leicht erklärlich. Das oxalsaure Ammoniak verwandelt sich nämlich durch Destillation in Wasser und Oxamid. Unter verschiedenen Umständen kann dieses nun das Wasser wieder aufnehmen, welches es zur Bildung von Oxalsäure und Ammoniak

bedarf. Mit Säuren oder hydratischen Alkalien in der Wärme zusammengebracht, zeigen sich schon diese Erscheinungen. Kommt es mit Kali oder Natronauflösung in Berührung, so giebt das Oxamid nach und nach seinen ganzen Stickstoffgehalt im Zustande von Ammoniak ab und der Rückstand enthält dann allen Kohlenstoff als Oxalsäure.

Das Ammoniak wirkt auf gleiche Weise. Die verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, ja selbst die Weinsteinsäure, und Oxalsäure verwandeln das Oxamid in Sauerkleesäure, indem sie in Ammoniaksalze übergehen. Die Essigsäure zeigt gar keine Einwirkung auf das Oxamid.

Die konzentrirte Schwefelsäure liefert, wenn sie damit gekocht wird, schwefelsaures Ammoniak und Kohlensäure, welche mit einem gleichen Volum Kohlenoxyd gemengt ist.

Die konzentrirte Salpetersäure verwandelt es in salpetersaures Ammoniak, indem sich Kohlensäure entbindet.

Endlich kann sogar das Wasser nach Henry u. Plisson bei der Temperatur von 224° diese Umwandlung bewirken; allein dieses Experiment giebt kein zuverlässiges Resultat, denn bei dieser Temperatur lösen sich schon die Bestandtheile des Glases zum Theil auf und können sonach sehr leicht die beobachtete Veränderung bewirken.

Das Oxamid reagirt also unter diesen verschiedenen Umständen dergestalt, daß es, indem es ein Atom Wasser zersetzt, Sauerkleesäure und Ammoniak liefert. Man hat also dann

$$C^4O^2Az^2H^4 + H^2O = C^4O^3Az^2H^6.$$

Es geben sonach 100 Th. Oxamid ungefähr 82 wasserfreie Sauerkleesäure und 38 Ammoniak. Das Oxamid kann demnach als aus Kohlenoxyd und einer eigenthümlichen Verbindung oder aus $C^4O^2 + Az^2H^4$ bestehend betrachtet werden. Es ist möglich, daß man erst später wird beweisen können, daß bei diesen Erscheinungen das Ammoniak die Rolle einer Wasserstoffbasis ähnlich den Wasserstoffsäuren spielt. Betrachtet man nämlich die Verbindung Az^2H^4 als

einen dem Cyanogen ähnlichen Körper, so lassen sich nicht nur alle, das Oxamid betreffenden Thatsachen erklären, sondern auch viele andere, welche später erst in diesem Bande sorgfältig untersucht werden sollen. Das Oxamid würde dann, von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, eine den Cyaniden und Chloriden analoge Verbindung seyn.

Auf jeden Fall aber ist das Oxamid ein Beispiel von einer Verbindung, an welche sich noch viele ähnliche Körper anschließen, und die uns bei Betrachtung vieler ähnlicher Erscheinungen, welche sich bei den stickstoffhaltigen Körpern darbieten, als fester Anhaltspunkt dient. Wenn später der Oxaläther betrachtet wird, so werden wir sehen, daß dieser Körper unter Einwirkung des Ammoniaks sich ganz in Oxamid verwandelt, wodurch ein Mittel gegeben ist, sich diese Substanz sehr leicht und bequem zu bereiten.

Honigsteinsäure.

Syn. Lat. Acidum melilithicum. Franz. Acide mellitique s. Acide mellique

Klaproth, Beiträge Bd. 3. S. 114. — Vauquelin, Scherers Journal Bd. 5. S. 566. — Wöhler, Poggendorfs Annalen Bd. 7. S. 325. — Liebig und Wöhler, Poggend. A. Bd. 18. S. 161.

2989. Die Honigsteinsäure bildet einen Bestandtheil eines in regulären Octaedern krystallisirten Minerals, welches man in einigen Braunkohlen Thüringens (Artern) und der Schweiz findet. Es hat eine honiggelbe Farbe, woher auch sein Name rührt. Die Honigsteinsäure ist darin mit Thonerde zu einem Salze verbunden.

Um die Säure daraus abzuscheiden, pulverisirt man den Honigstein und behandelt ihn in der Wärme mit kohlensaurem Ammoniak oder Kali. Es bildet sich dann ein honigsteinsaures Alkali, während die Kohlensäure fortgeht, und die Thonerde niederfällt. Aus dem auflöslichen honigsteinsauren Salz erhält man mittelst Zusatz von essigsaurem Blei das unlösliche honigsteinsaure Blei, welches man in Wasser

aufschlämmt und durch einen Strom Schwefelwasserstoff zersetzt, der die Honigsteinsäure frei macht.

Diese Säure ist sehr sauer, schmeckt anfangs süßlich und hintennach bitter, ist leicht löslich sowohl im Wasser als im Alkohol und krystallisirt in weißen Nadeln. Sie ist sehr beständig und wird weder durch Salpetersäure noch durch konzentrirte Schwefelsäure angegriffen, selbst wenn sie mit beiden gekocht wird. Durch siedenden absoluten Alkohol aber wird sie in eine neue Säure umgewandelt.

Sie enthält keinen Wasserstoff und besteht aus:

8 At. Kohlenstoff	= 306,04	oder	50,48
3 At. Sauerstoff	= 300,00		49,52
1 At. wasserfreie Säure	606,04		100,0

Die krystallisirte Säure enthält:

1 At. Honigsteinsäure	= 606,04	oder	84,34
2 At. Wasser . . .	= 112,48		15,66
1 At. krystall. Säure	= 718,52		100,00

2990. Honigsteinsaure Salze. Die Honigsteinsäure braucht zu ihrer Sättigung gerade so viel Basis, daß der Sauerstoffgehalt derselben den dritten Theil von der in ihr selbst enthaltenen Sauerstoffmenge beträgt. Sie bildet weit mehr auflösliche Salze als die Kohlensäure; es läßt sich dieß schon voraussehen, denn von zwei ähnlichen Körpern, deren einer ein größeres Atomgewicht als der andere besitzt, bildet gewöhnlich der erstere derselben minder lösliche Verbindungen.

Wird einer konzentrirten Auflösung von honigsteinsaurem Kali eine Säure zugesetzt, so erhält man einen Niederschlag von saurem honigsteinsaurem Salze, während alle im Wasser unlöslichen honigsteinsauren Salze sich durch Zusatz einer Säure, in der die Basis jenes Salzes auflöslich ist, auch wieder auflösen. Das honigsteinsaure Ammoniak liefert bei der Destillation grüne Krystalle, welche Mellamid seyn können.

Honigsteinsaure Thonerde. Der Honigstein ist durchsichtig, weich und spröde. Wenn man ihn bis zum Siede-

punkt der Schwefelsäure erhitzt, wird er weiß. Kocht man ihn als feines Pulver mit Wasser, so wird er in Thonerde, die zu Boden fällt und in ein sehr saures Salz zersetzt, welches sich auflöst. Die Säuren, so wie Kali und Natron lösen es vollständig auf. Es besteht aus:

3 At. Honigsteinsäure	1818,12	oder	40,52
1 At. Thonerde	643,33		15,34
36 At. Wasser	2024,64		45,15
	4486,09		100,00

Außerdem findet man auch Spuren von Erdharz darin, welche ihn färben.

Der Niederschlag, der entsteht, wenn man honigsteinsaures Ammoniak in eine Alaunauflösung gießt, ist ein Doppelsalz, welches in 100 Th. 48 Th. Wasser und 9,5 Th. Thonerde enthält.

Krokonsäure.

2991. Die Krokonsäure ist wie die beiden vorigen eine Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff. Diese Elemente befinden sich darin in dem folgenden Verhältniß:

10 At. Kohlenstoff	= 382,60	oder	48,86
4 At. Sauerstoff	= 400,00		51,14
1 At. wasserfr. Krokonsäure	= 782,60		100,0

Noch weiß man nicht genau, ob die Krystalle der Krokonsäure Wasser enthalten. Die Umstände, unter welchen sie sich bildet, ihre Bereitung und ihre Haupteigenschaften sind, bereits Bd. II. S. 462 in der Note angedeutet worden. Die braune Substanz, welche sich in dem Apparat absetzt, in welchem man Kalium durch Glühen von kohlensauren Kali mit Kohle bereitet, ist krokonsaures Kali, und es erzeugt sich größtentheils, indem das Kohlenoxyd durch das Kalium bei mäßig hoher Temperatur zersetzt wird. Man muß also bei Bereitung des Kaliums, dieses in der Vorlage so schnell als möglich zu kondensiren suchen. Das Wasser verändert die fragliche braune Substanz, was schon an der Farbenänderung zu erkennen ist, und vielleicht erzeugt sich

das krokonsaure Kali nur unter Einfluß dieses Wassers. Wie dem auch sey, die Auflösung liefert durch langsames Abdampfen anfangs Krystalle von krokonsaurem Kali, dann Krystalle von doppeltkohlensaurem und oxalsaurem Kali. Die Krokonsäure bleibt noch in einer Hitze von 100° unverändert, aber bei höherer Temperatur zersetzt sie sich und hinterläßt einen kohligen Rückstand. Durch Chlor und Salpetersäure wird sie zerstört, und es bildet sich dann eine andere Säure, welche noch nicht untersucht worden ist.

2992. Krokonsaure Salze. Diese sind gelb oder mehr oder weniger dunkel röthlich-gelb. Das Baryt- und Kalksalz ist blaßgelb und beinahe unlöslich. Die Magnesia-, Thonerde-, Manganoxydul-, Zink-, Kobalt-, Nickel- u. Chromsalze geben mit dem krokonsauren Kali keinen Niederschlag. Das krokonsaure Blei wird durch Schwefelsäure nur unvollkommen zersetzt. Wird krokonsaures Kali mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber gemengt, so erzeugt sich ein wenig lösliches Doppelsalz von krokonsaurem Silber-Kali.

Krokonsaures Kali. Es ist im warmen Wasser löslicher als im kalten; der Alkohol löst es gar nicht auf. Es krystallisirt in orangefarbigen Nadeln, und schon ein Minimum desselben vermag große Quantitäten Wassers zu färben. Im Allgemeinen sind die krokonsauren Salze schön gefärbt, und einige derselben können vielleicht in Zukunft noch als Farben angewendet werden. Das krokonsaure Kali schmeckt scharf wie eine Säure, selbst wenn es alkalisch reagirt; durch Schwefelsäure wird es zersetzt und die Salpetersäure und das Chlor zerstören es. In gelinder Wärme verwittert es. Bei höhern Hitzgraden, wenn dieselben die Rothglut noch nicht erreichen, verwandelt sich das Kalisalz in kohlensaures Kali, Kohlensäure und Kohlenoxyd unter Erglühen der Masse. Das neutrale verwitterte Salz besteht aus 1 Atom Krokonsäure und 1 At. Kali, oder enthält in 100 Th. 57,09 Th. von ersterer und 42,91 Kali. Das krystallisirte Salz enthält vier Atome Wasser und in 100 Th. 85,89 wasserfreies Salz und 14,11 Wasser.

Ameiſenſäure.

Syn. Lat. Acidum formicicum, Franz. Acide formique.

Marggraf, chem. Schrift. 1761. I, 340. — Afzelius Arvidson und Oehrn, Dissert. de acido formicarum 1777. Auch in Maquers Wörterbuch überſ. von Leonhardi I, 180. — Hermbſtädt, Crells Ann. 1784. II, 209. — Lowitz, ebend. 1793. I, 221. — Fourcroy und Vauquelin, Gilberts Ann. XV. 470. — Gehlen, Schweigg. IV, 1. — Berzelius, Ann. de Ch. et de Ph. IV. 109. u. Schweigg. J. LXII, 364. 373. — Goebel, Schweigg. J. XXXII, 345. u. LXV, 154. — Doebereiner, ebendaſ. XXXII, 344. u. LXIII, 366. — Lecanu, Journ. de Pharm. VIII, 552. — Geiger, Ann. der Pharm. I, 54. — Liebig, ebendaſ. 1832. I, 204. — Pelouze, Journ. de Pharm. 1832. avril, 173. u. Ann. de Ch. et de Ph. XLVIII. 395.

2993. Zuerſt wurde dieſe Säure in den rothen Ameiſen gefunden. Läßt man dieſe Inſekten auf Lackmuspapier umherlaufen, ſo hinterlaſſen ſie eine rothe Spur, welche durch ein Gemenge von Ameiſenſäure und Aepfelſäure hervorgebracht wird. Gewöhnlich gewinnt man dieſe Säure, indem man die Ameiſen mit dem doppelten Gewichte Waſſer deſtillirt; ſie geht dann in die Vorlage über und wird mit kohlenſaurem Kali geſättigt. Das erhaltene ameiſenſaure Kali wird durch verdünnte Schwefelſäure zerſetzt und das Gemenge deſtillirt.

Jetzt hat man jedoch nicht mehr nöthig die Ameiſen zu deſtilliren, wenn man Ameiſenſäure bereiten will, denn Döbereiners ſchöne Beobachtungen lehrten uns ein viel bequemeres Verfahren kennen. Da nämlich die Ameiſenſäure einer der ſauerſtoffreichſten Pflanzenſtoffe iſt, ſo iſt begreiflich, daß durch die Einwirkung des Sauerſtoffs auf vegetabiliſche Subſtanzen, dieſe Säuren unter günſtigen Umſtänden wird erzeugt werden können. Dieß iſt auch wirklich der Fall, denn wenn Sauerſtoff im Momente ſeiner Entwicklung aus Ueberoxyden oder aus Metallſäuren, die man gewöhnlich mittelſt Schwefelſäure bewirkt, mit Zitronenſäure, Weinſteinſäure, Zucker, Holzfaſer, Stärkmehl, verdünntem Weingeiſt, und vielen andern organiſchen, beſonders löslichen vegetabiliſchen Körpern in Berührung kommt, ſo verwandeln ſich

diese in Ameisensäure. Das Gemenge von Schwefelsäure und Ueberoxyd darf nicht zu sehr vorwalten, weil sonst die Ameisensäure selbst verbrennen würde.

Wir haben bereits oben bemerkt, daß schon durch einfache Destillation der Oxalsäure sich Ameisensäure erzeugt. Weiter unten wird gezeigt werden, daß das Chloral mit Kali- oder Natronauflösung, ameisensaure Salze dieser Basen liefert.

Auch die Blausäure kann mit Hilfe des Wassers, vermöge einer andern Art von Reaction, Ameisensäure bilden. Wenn eine starke Säure auf 4 Atome Blausäure und 6 Atome Wasser einwirkt, so erzeugen sich 4 Atome Ammoniak, welche sich mit jener Säure verbinden, und außerdem noch ein Atom wasserfreie Ameisensäure. Durch eine ähnliche Reaction verwandelt sich eine konzentrirte Auflösung von Cyankalium durch Kochen in ameisensaures Kali und Ammoniak.

Gewöhnlich bereitet man die Ameisensäure mittelst Manganüberoxyd und Weinsteinsäure. Auf 2 Theile dieser Säure wendet man 5 Theile Braunstein und eben so viel Schwefelsäure an, welche man mit der zwei- bis dreifachen Menge Wassers verdünnt. Das Gemenge wird gelinde in einer großen Retorte erhitzt. Es entbindet sich dann viel Kohlensäure, und sobald die Gasentbindung etwas nachgelassen hat, destillirt die Säure über. In der Vorlage findet man dann ein Gemenge von Wasser und Ameisensäure, welche letztere man vom erstern scheidet, indem man sie in ein ameisensaures Salz verwandelt, dieses trocknet und mit Schwefelsäure destillirt. Die Ameisensäure läßt sich leicht entwässern, wenn man sie mit Schwefelsäure unter den Rezipienten der Luftpumpe bringt.

Die aus Stärke oder Gummi bereitete Ameisensäure besitzt einen widrigen Geruch, der von einer eigenthümlichen öligen Substanz herrührt. Man entfernt diese leicht dadurch, indem man die Säure mit Kalk sättigt, das Salz dann kochen läßt, und es nachher durch eine Säure zersetzt.

Döbereiner empfiehlt folgende Methode als die wohlfeilste. Man löst 1 Th. Zucker in 2 Th. Wasser auf, bringt dann die Flüssigkeit mit 3 Th. Manganüberoxyd in

eine tubulirte Retorte und erwärmt bis 60°. Hierauf gießt man durch den Tubulus unter mäßigem Umschütteln allmählig 3 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit eben so viel Wasser verdünnt worden. Sobald das erste Drittel Schwefelsäure zugegeben worden, entsteht ein lebhaftes Aufbrausen durch die sich entwickelnde Kohlensäure, weshalb man auch das Gefäß fünfzehenmal größer nehmen muß, als das Volum des Gemenges es erforderte. Um jeden Verlust an Ameisensäure zu vermeiden, schließt man den Tubulus und wartet nun ab, bis das Aufbrausen aufgehört hat; hierauf giebt man den Rest Schwefelsäure hinzu und distillirt dann alles fast bis zur Trockne.

Die erhaltene Flüssigkeit besteht aus Ameisensäure, einer geistigen Substanz und aus Wasser. Der Rückstand ist schwefelsaures Manganoxydul und Oxalwasserstoffsäure. Ein Pfund Zucker liefert so viel Ameisensäure, daß fünf bis sechs Unzen Kreide zu deren Sättigung erforderlich sind. Destillirt man nun die gesättigte Flüssigkeit, so erhält man die geistige Flüssigkeit, welche die Ameisensäure begleitet.

Will man reine Ameisensäure darstellen, so muß man die Säure durch kohlensaures Natron sättigen, dann zur Trockne abdampfen, und sieben Theile trocknes ameisensaures Natron mit zehen Theilen konzentrirter Schwefelsäure und vier Theilen Wasser destilliren. Unter allen Pflanzenstoffen liefert das Salicin, auf ähnliche Weise behandelt, am meisten Ameisensäure.

Die Ameisensäure hat einen stechendsauren Geruch, gerade wie gereitzte Ameisen. Wie die Oxalsäure hält sie noch chemisch gebundenes Wasser zurück, welches ihr erst dann gänzlich entzogen werden kann, wenn sie mit Basen vereinigt wird. Im wasserhaltigen Zustand ist sie liquid, farblos und schmeckt stark sauer; sie kocht bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Wassers etwas übersteigt, und erleidet dabei keine Zersetzung. Nach Gehlen wiegt sie 1,1168. Das salpetersaure Silber und Queckſilber reduzirt sie schon durch bloßes Kochen, wobei sich Kohlensäure entbindet. Die oxydirenden Säuren verwandeln die Ameisensäure in Was-

ser und Kohlensäure. Die Schwefelsäure zersetzt diese Säure unter Entbindung von reinem Kohlenoxydgas, während sie sich mit dem freiwerdenden Wasser verbindet.

Mit einer Aetzsublimatauflösung erhitzt, reduzirt die Ameisensäure diesen in Queckssilberchlorür, auf welches sie nicht weiter einwirkt, eben so wenig, wie sie auf das Chlorsilber reagirt. Sie zersetzt die essigsauren Salze, besonders das essigsaure Blei, so daß, wenn man einer Auflösung dieses Salzes etwas Ameisensäure zusetzt, sich alsbald Krystalle von ameisensaurem Blei bilden, die sich als glänzende Nadeln sternförmig gruppiren; da sie im Alkohol nicht auflöslich sind, so können sie dadurch leicht vom überschüssigen essigsauren Blei getrennt werden.

Diese verschiedenen Reactionen sind so rein und charakteristisch, daß die Ameisensäure unter allen Säuren am leichtesten zu erkennen ist. Lange wurde die Ameisensäure für Essigsäure gehalten, welche durch die Beimischung von etwas wohlriechendem Oel, eine Veränderung erlitten haben sollte. Erst durch die genaue Bestimmung ihrer stöchiometrischen Zahl, welche beträchtlich kleiner als die der Essigsäure ist, wurde dieser Irrthum entdeckt. Die Zusammensetzung der konzentrirten Ameisensäure und der wasserfreien, die sich in den trocknen ameisensauren Salzen befindet, kann durch die Resultate ausgemittelt werden, welche die Schwefelsäure bei ihrer Einwirkung auf sie liefert, so wie auch aus ihrer stöchiometrischen Zahl. Man findet dann, daß sie besteht aus

4 At. Kohlenstoff	= 153,04	oder 32,85	}	
3 At. Sauerstoff . .	= 300,00	64,47	}	100
2 At. Wasserstoff . .	= 12,48	2,68	}	
1 At. wasserfreie Säure	= 465,52	oder 80,54	}	
2 At. Wasser . . .	= 112,48	19,46	}	100
1 At. konzentr. Ameisensäure	578,00			

Die folgende Tafel giebt das Verhältniß zwischen der Dichtigkeit und dem Säuregehalt der mit Wasser verdünnten Ameisensäure an, wie es Gehlen gefunden.

	Reine Säure in Proz.	Spez. Gew.
Konzentrirte Säure	80	1,1168
	40	1,1060
	20	1,1030

Richter giebt das specif. Gewicht der konzentrirten, sowohl als der ganz verdünnten Säure höher an, allein die Zahlen, welche zwischen innen liegen, scheinen genauer zu seyn.

2994. **Ameisensaure Salze oder Formiate.** Diese Salze sind alle im Wasser löslich und zersetzen sich im Feuer, indem sie Produkte liefern, die noch nicht näher untersucht sind. Sie reduziren die Silber- und Queckſilbersalze und werden durch Schwefelsäure zersetzt, indem sie einen Ameisengeruch von sich geben, der von freiwerdender Säure herrührt. Charakteristisch ist die zersetzende Wirkung der heißen Schwefelsäure, denn bis jetzt geben nur allein die ameisensauren Salze, wenn jene Säure auf sie einwirkt, reines Kohlenoxydgas.

Die Säure eines neutralen Formiates enthält gerade dreimal soviel Sauerstoff als die darin befindliche Basismenge.] Es giebt auch basische Formiate. In nachfolgender Tafel sind die bis jetzt analysirten ameisensauren Salze aufgezählt.

	Basis.	Säure.	Wasser.
Ameisensaures Kali	55,9	44,1	—
— — Natron . . .	45,8	54,2	—
Dasselbe — krystallisirt	36,3	42,9	20,8
Ameisensaurer Baryt . . .	67,4	32,6	—
— — Magnesia . .	35,1	64,9	—
— — Zinkoxyd . .	42,2	38,9	18,9
— — Kadmiumoxyd	53,8	31,1	15,2
— — Bleioxyd . .	75,2	24,8	—
— — Kupferoxyd .	35,4	32,7	31,9

Die ameisensauren Salze von Kali, Natron und Thonerde sind sehr löslich. Das Bleisalz bedarf dagegen 36 Th. Wasser zur Auflösung. — Das ameisensaure Kupfer eignet sich besonders gut zur Bereitung der Ameisensäure; man zersetzt es zu dem Ende durch Schwefelsäure. Es krystallisirt

in schönen bläulich grünen 6seitigen Prismen, welche die 8½fache Menge Wassers zur Auflösung erfordern und an der Luft effloresciren. Erhitzt schmelzt es und zersetzt sich erst in ziemlich hoher Temperatur, wobei es einen Rückstand von metallischem Kupfer hinterläßt. — Das ameisensaure Silber ist nicht beständig; es läßt sich durch Auflösung des Silberoxydes in der Säure darstellen, wobei man gelinde erwärmt. Man erhält rhomboidale, leicht im Wasser lösliche Krystalle.

Wahrscheinlich würde das ameisensaure Baryt- oder Kalisalz der Destillation unterworfen, ein dem Aceton ähnliches, aus C^2H^2O bestehendes Produkt geben, während die Basis als Carbonat zurückbleibt. Es wäre sehr zu wünschen, daß man dieses Produkt näher untersuchte, denn es würde mit der wasserhaltigen Essigsäure isomerisch seyn müssen.

Das ameisensaure Ammoniak hat eine sehr merkwürdige Mischung. Es enthält nämlich $C^4H^2O^3 + Az^2H^6$, welches auch durch Wasser H^6O^3 und Blausäure ausgedrückt werden kann. Schon die bloße Destillation bei 200° kann auch diese Umwandlung bewirken, wie dieß bereits Döbereiner gezeigt hat. Andererseits weiß man, daß unter Einfluß des Wassers, der Basen oder Säuren, die Blausäure sich in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt, wie dieß von Pelouze und Geiger gezeigt worden.

Essigsäure.

Syn. Lat. Acidum aceticum. Franz. Acide acetique.

Westendorf, Dissert. de opt. acet. conc. etc. Gott. 1772. — Lassone Mém. de l'acad. 1773. p. 60. — Berthollet, Mém. de l'acad. 1783. p. 403. und Crell Ann. 1789. I, 536. — Lowitz Crell Ann. 1790. I, 206. — Adet, Scherer J. II, 170. — Chaptal, Scherer J. II, 102. — Proust, Ann. de Chim. XXXII, 26 u. LXI, 111. — Dabit, Scherer J. VIII, 135. — Darracq, ebendas. IX., 615. — Trommsdorff, Gehlen allg. J. d. Chem. V, 573. — Derosne, Ann. de Chim. LXIII, 267. — Richter, dessen Neuere Gegenst. VI, 5. — Chenevix, Gilbert Ann. XXXII, 156. — Mollerat, Ann.

de Chim. LXVIII, 88. — Berzelius, Poggend. II, 233. — Dumas Bullet philom. 1825 p. 7. — Garot, Journ. de pharm. XII, 453. — Sebille Auger, Bull. d'Angers I, 129. — Liebig Pogg. Ann. XV. 569. — Kühn, Schweigger J. LIX, 371. — Kastner, Neues Archiv, I. 258. — Dingler, dessen polyt. J. XXXIX, 317. — Penot, ebend. XXXVIII, 397. — Pleischl, Erdmann J. XIV, Hft 1. Bericht der Société de pharmacie in Paris über die Abhandlungen, welche zur Preisbewerbung in Bezug auf die, die Essigsäurebildung betreffende Aufgabe eingesandt worden sind; J. de pharm. 1832. 364. und Schw. J. LXV. 279. 301.

2995. Die Essigsäure ist ohne Zweifel unter allen Pflanzensäuren die interessanteste. Sie ist in technischer Beziehung äußerst wichtig, die Natur bietet sie uns sehr oft dar, und sie erzeugt sich am häufigsten bei den verschiedenen Behandlungen, denen man organische Substanzen unterwirft.

Wasserfreie Essigsäure ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Wird ihr alles Wasser entzogen, das sie, ohne sich zu zersetzen, entlassen kann, so ist sie bis zu 17° über Null starr, und wird nun über diesem Temperaturgrad flüssig; bei 120° fängt sie an zu sieden. Sie besitzt einen eigenthümlichen, sauren, durchdringenden Geruch, der mit viel Luft gemengt, angenehm ist; der Geschmack ist eben so und konzentrirte Säure greift die Haut an, und wirkt beinahe eben so ätzend, wie konzentrirte Schwefelsäure. Lackmus röthet sie sehr stark. Sie zieht die Feuchtigkeit aus der Luft und löst sich in Wasser so wie in Alkohol in jedem Verhältniß auf. Sie besitzt die besondere Eigenschaft, daß ihr spezifisches Gewicht zunimmt, wenn man sie mit Wasser bis zu einer gewissen Grenze verdünnt; ist diese aber überschritten, so vermindert sich ihre Dichtigkeit. Im konzentrirtesten Zustand wiegt sie 1,063 und ihr größtes spezifisches Gewicht ist 1,079.

Folgende von Mollerat entworfene Tafel stellt das spezifische Gewicht der in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser gemengten Essigsäure dar:

Dichtigkeit.	Wassermenge, die mit 110 Th. konzentr. Säure gemischt.	Dichtigkeit.	Wassermenge, die mit 110 Th. konzentr. Säure gemischt.
1,0630	0,0	1,0742	55,0
1,0742	10,0	1,0728	66,5
1,0770	22,5	1,0658	97,5
1,0791	32,5	1,0637	108,5
1,0763	43,0	1,0630	112,2

Bei Anwendung von Wärme destillirt die Essigsäure unverändert. In der Rothglut zersetzt sich nur ein kleiner Theil derselben, läßt man aber die Dämpfe durch eine mit glühenden Kohlen gefällte Röhre streichen, so geht die Zersetzung sehr leicht. Es bildet sich dann Kohlensäure, Wasser, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffgas. Die kalte Essigsäure läßt sich nicht entzünden, erhitzt man sie aber bis zum Sieden, so kann der Dampf angezündet werden und brennt dann in Berührung mit der Luft mit blauer Flamme.

Die oxydirenden Säuren greifen sie nur schwierig und zwar unter Beihilfe der Wärme an. Wird krystallisirbare Essigsäure in eine mit Chlor gefüllte Flasche gebracht und bei etwas niedriger Temperatur dem gewöhnlichen Tageslicht ausgesetzt, so reagiren beide nicht merklich auf einander. Setzt man aber die Flasche den Sonnenstrahlen aus, so bemerkt man, und zwar besonders im Sommer, eine deutliche Einwirkung. Die Säure, welche sich allmählig erwärmt, bildet Dämpfe, und aus den beiden mit einander in Berührung gebrachten Körpern entstehen Produkte, die ihrem Mengenverhältniß nach variiren können. Ist ein geringer Ueberschuß von Essigsäure vorhanden, so bildet sich viel Salzsäure, Chlorkohlenoxyd, Kohlensäure, etwas Sauerkleesäure und ein eigenthümlicher Körper, welcher nebst der Oxalsäure in rhomboidalen Krystallen die Gefäßwände auskleidet. Seiner Mischung nach nähert er sich dem wasserhaltigen Chloral, dessen Haupteigenschaften er auch besitzt.

Die konzentrirte Essigsäure kann durch die Metalle der ersten Abtheilung zersetzt werden. Die verdünnte Säure liefert mit den Metallen der dritten Abtheilung essigsaure Salze, indem das Wasser zersetzt und sein Wasserstoff frei

wird. Endlich ist die Mitwirkung der Luft und des Sauerstoffs nöthig, um durch Essigsäure die Oxydation der letztern Abtheilungen zu bewirken. Einige Metalle der vierten Abtheilung gehen leicht in essigsaure Salze über, wenn diese doppelte Reaction statt findet.

Diese Säure bildet sehr genau bestimmte Neutralsalze, in welchen die Säure dreimal so viel Sauerstoff enthält, als die Basis. Die besondern Oxyde verwandeln sich zum Theil in Wasser und Kohlensäure, und werden auf eine niedrigere Oxydationsstufe zurückgeführt, auf welcher sie sich mit einem Theil der frei gebliebenen Säure verbinden. Mit Schwefelsäure und Manganüberoxyd behandelt, bildet sie keine Ameisensäure.

2996. Die Essigsäure löst mehrere vegetabilische und animalische Substanzen auf, wie den Kampher, die Harze, den Faserstoff, das Eiweiß. Sie ist zusammengesetzt aus:

8 At. Kohlenstoff	= 306,08	oder 47,54	100
6 At. Wasserstoff	= 37,44	5,82	
3 At. Sauerstoff	= 300,00	46,64	
1 At. wasserfr. Essigsäure	= 643,52	85,11	100
2 At. Wasser . . .	= 112,48	14,89	
konzentr. Essigsäure	= 756,00		

Die Essigsäure von 1,08 spez. Gew. ist zusammengesetzt aus:

1 At. wasserfreier Essigsäure	= 643,52	oder	65,59
6 At. Wasser	= 337,44		34,41
	980,96		100,00

Aus verschiedenen Versuchen, welche ich zur Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes der bei 120° kochenden krystallisirten Essigsäure gemacht, habe ich stets gefunden, daß jene 2,7 bis 2,8 ist. Es läßt sich dieß nur auf folgende Weise erklären. Im Allgemeinen bildet ein Atom wasserhaltige Säure vier Volume Dampf, und wenn nun jedes Volum sich selbst wieder mit einem Volum Wasserdampf

verbindet, so ergiebt sich daraus die erwähnte Zahl. Man hat also:

8 Vol. Kohlenstoff	= 3,3728		
8 Vol. Wasserstoff	= 0,5504		
4 Vol. Sauerstoff	= 4,4104		
	8,336		
	4	= 2,08	Dampf der wasserhal-
1 Vol. Wasser . . .	= 0,62		tigen Säure.
		2,70	Dampf der noch mehr wasserhaltigen Säure.

Es scheint also, daß während des Kochens die Essigsäure einen dem Maximum ihrer Dichtigkeit entsprechenden Zustand annimmt, und es handelt sich also hier um die gründliche Erörterung einer Frage. Die Mischung der konzentrirten Essigsäure kann durch gleiche Volume Wasserstoff und Kohlenoxyd ausgedrückt werden. Dieß erklärt nun sehr genügend die große Beständigkeit der Essigsäure; der Wasserstoff und das Kohlenoxyd können nicht auf einander einwirken, wenn sie frei sind.

2997. Die Essigsäure existirt in dem Safte fast aller Pflanzen und vielleicht auch in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, jedoch immer nur in geringer Menge. Sie erzeugt sich bei verschiedenen Zersetzungen organischer Stoffe. Die Flüssigkeiten, welche die geistige Gährung durchgemacht haben, werden sauer in Folge einer andern Art von Gährung, welche den Zutritt der Luft erfordert, wobei sich dann Essigsäure bildet. Der Weinessig verdankt seine Säure der Essigsäure. Es ist dieselbe auch ein Produkt der Fäulniß vegetabilischer und animalischer Substanzen. Durch die Einwirkung aufgelöster Alkalien in höherer Temperatur verwandeln sich einige Pflanzensäuren in Essig- und Oxalsäure. Endlich bildet sich fast immer Essigsäure, wenn organische Substanzen der trocknen Destillation unterworfen werden. Durch dieses Mittel und durch die Gährung geistiger Flüssigkeiten wird alle Essigsäure erzeugt, welche man sowohl zu technischen Zwecken als in der Hauswirthschaft verbraucht.

Soll die Essigsäure von den ihr stets beigemengten fremdartigen Stoffen gereinigt werden, so muß man sie gewöhnlich mit einer Basis verbinden, und das gereinigte Salz dann wieder zersetzen. Uebrigens kann man sich auch schon durch einfache Destillation des Weinessigs schwache Essigsäure verschaffen. Man muß die Operation abbrechen, sobald der Rückstand die Consistenz der Weinhefe angenommen hat. Verbindet man die Kondensatoren mehrerer Gefäße mit einander, in welchen die Dämpfe bei der Temperatur von 100°, 50° u. 15° verdichtet werden, so erhält man Essigsäure von verschiedenen Konzentrationsgraden. Der distillirte Essig enthält immer noch organische Substanzen und häufig sogar Ammoniak.

Der Radikalessig, oder die Essigsäure, welche man durch Destillation des essigsauren Kupfers bereitet, ist noch konzentrirter und reiner. Er enthält aber demungeachtet noch Wasser, welches in jenem Salz schon existirte und ausserdem noch Brenzessiggeist oder Aceton. Man erhielte noch reinere Säure, wenn man essigsaures Queckſilberoxydul oder Silber destilliren würde, denn diese enthalten kein Krystallisationswasser und bilden kein Aceton. Auch durch Zersetzung dieser Salze oder besser noch des essigsauren Blei's mittelst Schwefelwasserstoff erhält man konzentrirte Essigsäure. Endlich kann man sie darstellen, wenn man ein Gemenge von Schwefelsäure und verwittertem essigsauren Blei oder wasserfreiem essigsauren Natron destillirt. Wendet man das erstere Salz an, so enthält das Destillationsprodukt stets schwefelichte Säure, welche man entweder mittelst Bleiüberoxyd oder durch Manganüberoxyd wegschaffen kann, welche die schwefelichte Säure in Schwefelsäure umwandeln, die sodann schwefelsaures Blei oder Mangan bildet.

Zur Konzentration der Essigsäure würde man auch die Luftpumpe anwenden können, wenn man sie im Recipienten mit konzentrirter Schwefelsäure zusammen brächte. Gewöhnlich benützt man noch die Eigenschaft der verdünnten Essigsäure, sich durch Gefrieren in zwei Theile zu scheiden, von denen der eine flüssig und weniger säurehaltig ist, während der andere starr geworden und einen stärkern Säuregehalt

besitzt. Dieser Effekt zeigt sich beim Gefrieren stets dann, wenn der Wassergehalt nicht zu groß ist.

Im Großen wird die Essigsäure durch zwei sehr verschiedene Verfahrungsarten gewonnen. Die eine gründet sich auf die Zersetzung, welche das Holz in der Hitze erleidet; die zweite auf die Säuerung, welche die meisten weingeisthaltigen Flüssigkeiten beim Kontact mit der Luft von selbst erleiden, und in Folge deren sie sich in Essigsäure verwandeln. Bertholle t glaubte, der Essig unterscheide sich etwas von der eigentlichen Essigsäure und nannte jenen deshalb essige Säure (acide aceteux). Die Säure, welche man durch Destillation erhält, nannte man ihrer Entstehung wegen brenzliche Holzsäure, und selbst jetzt noch, wenn sie nicht von der sie begleitenden Theersubstanz befreit ist, nennt man sie so.

Wir haben hier einstweilen allgemein die jetzt nur selten mehr angewendeten Gewinnungsmethoden, oder diejenigen, von welchen erst später ausführlich die Rede seyn wird, angedeutet, wollen aber nunmehr das Verfahren genau angeben, mittelst dessen man jetzt alle konzentrirte Säure bereitet, welche im Handel vorkommt.

2998. Man stellt nämlich zuerst reines essigsaures Natron durch mehrmaliges Umkrystallisiren dar, und trocknet es dann in einem gußeisernen Kessel ein, wobei man darauf achten muß, daß es nicht in Fluß geräth. Man pulverisirt es hierauf, erhitzt es aufs Neue unter beständigem Umrühren mit einem eisernen Löffel in dem Kessel und schlägt es endlich durch ein Sieb von Roßhaaren. Von diesem Pulver bringt man nun 3 Kilogr. in eine tubulirte 6—7 Liter haltende Retorte. Diese Retorte versieht man mit einem Vorstoß und einer Vorlage, welche drei Pinten faßt und so angepaßt wird, daß man die Destillationsprodukte theilen und die reichhaltigsten Antheile gesondert erhalten kann.

Auch die Schwefelsäure wird vorbereitet, indem man sie vorher kochen läßt, um die zuweilen in der käuflichen Säure vorkommende salpetrige Säure oder das noch vor-

handene Wasser zu verjagen. Man nimmt nun 9,7 Kil. der also zubereiteten und bis auf 50° wieder erkalteten Schwefelsäure. Man gießt diese Säure in die Retorte und verschließt nun die Tubulirung mit einem Glasstöpsel. Es findet nun eine ziemlich lebhafte Reaction statt, die Masse erhitzt sich, und während nun die Schwefelsäure sich des Natrons bemächtigt, destillirt die freiwerdende Essigsäure schon zum Theil über. Sobald ein Achtel der Säure übergegangen ist, würde die Destillation aufhören, wenn man die Retorte nicht erhitzte. Anfangs feuert man nur sehr gelinde und regulirt die Hitze so, daß das gewaltsame Stoßen der kochenden Flüssigkeit vermieden wird. Ungeachtet dieser Vorsichtsmaaßregeln geht immer etwas Schwefelsäure über und sogar etwas schwefelsaures Salz wird zuweilen mit hinübergerissen. Die Operation ist beendigt sobald die ganze Masse vollkommen fließt. Man nimmt nun die Retorte vom Feuer, erhitzt den Hals stark, und leert das saure schwefelsaure Natron in eine trockne erwärmte Schüssel.

Die ersten Destillationsprodukte sind die schwächsten. Da fast immer etwas Schwefelsäure und schwefelsaures Natron übergeht, so muß man das Destillat über etwas wasserfreies essigsaures Natron rectifiziren. Man theilt die Produkte dieser zweiten Destillation wieder sorgfältig, und erhält gewöhnlich zwei Kilogrammen rektifizirte Säure. Die angewandte Menge kohlensauren Natrons hätte eigentlich nur 1,860 konzentrirte Säure geben sollen, was beweist, daß die Säure 0,140 oder selbst noch mehr Wasser aufgenommen hat, da ohne Zweifel bei den beiden Destillationen auch Verlust statt gefunden hat. Im Durchschnitt enthält die Säure auch 20 Prozent Wasser.

Will man die konzentrirteste Essigsäure darstellen, so muß das erste Drittel des Rektifikationsproduktes besonders aufgefangen werden, denn es ist der schwächste Antheil; das Uebrige ist konzentrirter und von ziemlich gleicher Stärke, so daß, wenn man es gefrieren und nachher sorgfältig abtropfen läßt, es ein fast ganz reines Produkt liefert. Wenn man dieses aufs Neue schmelzt, wieder gefrieren und abtropfen

läßt, so erhält man die konzentrirteste Säure. Uebrigens lassen sich die charakteristischen Kennzeichen derselben nicht leicht angeben, weil sie oft ziemlich variiren. Ich habe niemals Säure erhalten, deren Schmelzpunkt über 17° und deren Siedepunkt über 120° oder 120½° gewesen wäre. Gewöhnlich nimmt man diese beiden Punkte noch niedriger an. Sebille Auger giebt 22° und 119° an.

Unter den Eigenschaften der Essigsäure müssen wir hier vorzüglich einer erwähnen, weil sie von besonderer Wichtigkeit bei der Bereitung des Holzessigs im Großen ist. Die Essigsäure, welche noch mehr als 20 Proz. Krystallisationswasser enthält, tritt dem wasserfreien schwefelsauren Natron Wasser ab, welches, da es unlöslich in der Essigsäure ist, dann in seiner gewöhnlichen Form krystallisirt. Diejenige Essigsäure aber, welche weniger als 20 Proz. Wasser enthält, entzieht im Gegentheil dem krystallisirten Glaubersalz Wasser und verwandelt es in wasserfreies Sulphat.

2999. Da einige Chemiker bei der Destillation essigsaurer Salze Ammoniakbildung wahrgenommen hatten, so schloß man früher, daß die Essigsäure Stickstoff enthalten müsse. Thatsache ist aber, daß die reinen essigsauren Salze kein Ammoniak geben, nnd daß die reine Essigsäure keinen Stickstoff enthält, wovon man sich leicht durch Versuche überzeugen kann. So verhält es sich aber nicht mit unreinen essigsauren Salzen oder unreiner Essigsäure. Da diese stets aus weingeisthaltigen Flüssigkeiten erzeugt wird, so finden sich auch stets stickstoffhaltige Substanzen darin, entweder weil diese, wenn sie im Wein enthalten waren, sich wieder im Essig vorfinden, und bei der Destillation übergehen, oder weil aus diesen Substanzen, in Folge einer durch die Säure selbst hervorgebrachten Veränderung, sich essigsaures Ammoniak erzeugt haben kann; endlich noch, weil der Alkohol, der viel Wasserstoff verlieren muß, um sich in Essigsäure zu verwandeln, wirklich etwas von seinem Wasserstoff an den Stickstoff der Luft abgeben und damit Ammoniak bilden kann. Das flüssige Produkt, welches man bei der Destillation des Holzes bekommt, enthält auch viel Ammoniak, das bei nochmaliger Destillation mit übergeht und in den er-

sten Produkten sich konzentrirt. Sonach ist es nicht auffallend, wenn gewisse essigsaure Salze bei der Destillation Ammoniak liefern, welches man in den flüchtigen Produkten findet, und eben so Spuren von Cyanverbindungen, welche im Rückstande verbleiben. Uebrigens ist es als gewiß anzunehmen, daß diejenigen essigsauren Salze, welche aus einer sorgfältig rektifizirten Säure dargestellt worden, kein stickstoffhaltiges Produkt liefern.

Eben so wenig kann man die Existenz der von Berthollet erwähnten essigen Säuren annehmen. Wäre sie wirklich vorhanden, so würde sie einen eigenthümlichen Geschmack, bei gleicher Dichtigkeit ein geringeres Sättigungvermögen haben und aus ihren Verbindungen durch Essigsäure ausgetrieben werden können. Begreiflich aber ist es, daß ein mit essigsaurem Ammoniak gemengter Essig sich so verhalten muß. Der besondere Geschmack und das schwächere Sättigungsvermögen lassen sich leicht aus dieser Annahme erklären. Ferner wenn dieser Essig durch Kali gesättigt und mit reiner Essigsäure destillirt wird, so muß das flüchtige Produkt essigsaures Ammoniak enthalten, und folglich alle Eigenschaften haben, die man der sogenannten essigen Säure zugeschrieben hat.

Uebrigens bietet die Essigsäure in ihren verschiedenen Abänderungen Erscheinungen dar, welche neue Untersuchungen erheischen. Ich habe z. B. die Erfahrung gemacht, daß gewisse Varietäten Essigsäure das rothe Queckſilberoxyd viel leichter und in viel größerer Menge als andere zu Oxydul reduziren. Ich habe Essigsäure gehabt, welche in der Wärme mit rothem Präcipitat in Berührung fast nur essigsaures Queckſilberoxydul gab. Dagegen gaben der Radikalessig und die krystallisirte Säure nur Spuren davon, indem sich fast nur essigsaures Queckſilberoxyd bildete. Weiter unten werde ich bei dem Holzessiggeist Gelegenheit nehmen, auf diese verschiedenartige Reaction zurückzukommen, die mir mehr von der Gegenwart einer noch unbestimmten fremdartigen Substanz herzurühren scheint, welche sich in gewissen Varietäten, der in unsern Laboratorien bereiteten Essigsäure vorfindet.

Ausserdem hatte Pelletier der Vater, ein sehr genauer Beobachter, Gelegenheit eine Thatsache festzustellen, welche P. Boullay niemals bei seinen, in meinem Laboratorien ausgeführten Versuchen wieder beobachten konnte, obschon er im Großen und mit allen verschiedenen Säurevarietäten operirte, welche er sich entweder selbst bereitete oder sich zu verschaffen im Stande war.

Als nämlich Pelletier mehrere Male Weingeist über Radikalessig destillirte, so überließ er den sehr wenig gefärbten Rückstand der freiwilligen Verdunstung. Er erhielt so vierseitige prismatische Krystalle mit aufgesetzten vierseitigen Pyramiden; einige davon waren vierseitige rechtwinkelige oder auch rhomboidale Tafeln. Dieses Produkt besaß einen eigenthümlichen sauren Geschmack, röthete Lackmus, blähte sich beim Erhitzen auf, und brannte wie eine vegetabilische Substanz, indem sie eine schwammige, leichte voluminöse Kohle hinterließ. Mit ätzendem oder kohlensaurem Kali zusammengebracht, mit welchem letzteren es aufbraust, bildete es ein neutrales, in Nadeln krystallisirbares Salz, welches sehr leicht löslich war. Mit Ammoniak verhielt es sich auf gleiche Weise, und mit Kalk gab es ein lösliches in seidenglänzenden Büscheln anschießendes Salz, welches an der Luft verwitterte.

Der von Pelletier angewendete Essig gab, wenn er allein abgedunstet wurde, nie etwas Aehnliches. Man muß nun dieses Produkt wieder darzustellen suchen, und dann wird sich leicht ermitteln lassen, ob dessen Erzeugung mehr der Beschaffenheit der Säure oder der des Alkohols zugeschrieben werden muß.

Wenn das oben Gesagte jungen Chemikern beweist, daß ungeachtet der wichtigen Untersuchungen, die bereits mit der Essigsäure angestellt worden, dennoch die Körper genauer studirt werden müssen, welche deren Eigenschaften modifiziren, und wenn ich im Stande bin, sie hierdurch aufzumuntern, diesen Gegenstand noch weiter aufzuklären, so ist meine Absicht erfüllt.

3000. Essigsaure Salze oder Acetate. Die neutralen Acetate sind alle leicht löslich im Wasser mit Aus-

nahme des essigsauren Molybdäns und Wolframs, die darin gänzlich unlöslich und des Silber- und Queckſilberoxydulsalzes, die sich nur in sehr kleinen Quantitäten darin auflösen. Mehrere Acetate sind zerfließlich. Um die in Salzen enthaltene Essigsäure quantitativ zu bestimmen, muß man sie mittelst Schwefelsäure daraus scheiden, dann abdestilliren, und die in die Vorlage gegangene Säure nach der zu ihrer Sättigung erforderlichen Basismenge zu schätzen suchen. Man wendet dazu gewöhnlich kohlensaures Natron oder auch kohlensauren Kalk oder Magnesia an, die man nach und nach in die Säure giebt. Hat man dieselbe mit Kalk gesättigt, so füllt man diesen wieder durch oxalsaures Ammoniak, wäscht den oxalsauren Kalk wohl aus und glüht ihn, wodurch er in Aetzkalk verwandelt wird. Diesen versetzt man wieder mit überschüssiger Schwefelsäure, glüht dann aufs Neue und bestimmt dann den Rückstand als schwefelsauren Kalk.

Die neutralen essigsauren Salze enthalten in ihrer Basis gerade den dritten Theil der in der Säure vorhandenen Sauerstoffmenge. Man kennt mit Ausnahme des sauren essigsauren Ammoniaks kein anderes saures Acetat; dagegen giebt es verschiedene basische Salze. Die essigsauren Salze zersetzen sich im Feuer und liefern Produkte, welche nach den Graden der Verwandtschaft, welche die Säure mit den Basen vereinigt, sehr verschieden ausfallen können. Erhitzt man die Acetate der ersten Abtheilung, so ist zu ihrer gänzlichen Zerstörung eine hohe Temperatur nöthig; die Säure wird in diesem Falle gänzlich zersetzt, und das Alkali bleibt als ein Carbonat zurück, wenn nämlich die Hitze nicht so stark war, daß auch dieses ihr nicht mehr widerstehen konnte. Uebrigens wird, wenn auch oft nur vorübergehend, in diesem Falle immer ein kohlensaures Salz gebildet. Ausser diesem Rückstand erhält man Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Kohlenwasserstoff, Wasser und Spuren von einem theerartigen Oel und endlich ein Hauptprodukt, nämlich Aceton, welches man früher Brenzessiggeist nannte.

Die Essigsäure wird unter Mitwirkung der Wärme von den Oxyden der zweiten Abtheilung leicht und fast unverän-

dert abgeschieden. Die Acetate der dritten und vierten Abtheilung liefern bei trockner Destillation Essigsäure und Brenzessiggeist. Der Rückstand besteht aus etwas Kohle, aus dem Metall oder dessen Oxyd, wenn dieses schwer reduzirbar ist. So hinterlassen z. B. das essigsaure Kupfer, Blei und Nickel, nach ihrer Zersetzung, einen metallischen Rückstand, während das essigsaure Eisenoxydul ein schwarzes, das Mangansalz ein bräunes und das Zinksalz ein weißes Oxyd zurück läßt.

Endlich verwandeln sich die Acetate der zwei letzten Abtheilungen in hoher Temperatur in Metall, Essigsäure und Kohlensäure. Diejenigen essigsauren Salze, welche im Feuer in Fluß kommen, krystallisiren beim Erkalten in schuppigen Blättchen, an deren eigenthümlicher Struktur und perlmutterartigem Glanze oft das essigsaure Salz sogleich zu erkennen ist.

Manche verdünnte Auflösungen von Acetaten erleiden zuweilen eine freiwillige Zersetzung. Diese Erscheinung zeigt sich zuweilen bei den Acetaten der ersten Abtheilung; die Basis geht dann allmählig in ein kohlensaures Salz über, während sich die Flüssigkeit mit grünlichem Schimmel bedeckt. Es verdient diese Erscheinung näher untersucht zu werden.

Die essigsauren Salze werden leicht erkannt aus dem Essiggeruch, der sich aus ihnen entbindet, wenn sie mit Schwefelsäure behandelt werden, ferner aus den weißen blättrigen und perlmutterglänzenden Niederschlägen, die sie mit salpetersaurem Queckſilberoxydul oder Silbernitrat geben. Außer diesen Eigenschaften ist noch für die Essigsäure charakteristisch, daß sie mit fast allen Basen auflösliche Salze giebt, und sich unverändert verflüchtigen läßt.

3001. Essigsaures Kali. Will man dieses Salz mit einem Male sogleich weiß erhalten, so müssen die dazu verwendeten Stoffe ganz rein seyn. Nimmt man destillirten Essig und käufliche Pottasche, so muß diese ganz weiß seyn, und während des Abdampfens muß die Flüssigkeit stets Säureüberschuß haben. Läßt man dieß unbeachtet, so kann auch das Minimum einer organischen Substanz, welche selbst der destillirte Essig immer noch enthält, sich unter Einwirkung

des Kali's schwärzen. Es läßt sich dieser Uebelstand übrigens leicht wieder durch Anwendung von thierischer Kohle beseitigen. Wird die Auflösung von essigsaurem Kali bis zur Honigdicke konzentrirt, dann langsam abgeraucht, so erhält man blätterige Krystalle. Trocknet man das Salz, erhitzt es dann bis zum Schmelzen, und läßt es nun erkalten, so erstarrt es zu einer feinblättrigen Masse, der man früher den Namen geblätterte Weinsteinerde (terra foliata tartari) gab. Dieses Salz zerfließt sehr leicht an der Luft und ist nicht nur im Wasser, sondern auch im Alkohol löslich. Der Geschmack ist salzig stechend und erwärmend.

Da das essigsaure Kali eines der auflöslichsten Salze ist, die man kennt, so führe ich hier Osanns Angaben über diesen Gegenstand an. Die vier Beobachtungen, die er angestellt hat, zeigen, daß die Auflöslichkeit einer geraden Linie folgt, und daß die zugehörige Gleichung seyn würde x = 676 + 5t; d. h. 100 Th. Wasser, welche 176 Th. dieses Salzes bei 0° auflösen, würden bei einer andern Temperatur auflösen: 176 + 5 multiplicirt durch die Anzahl Grade des hunderttheiligen Thermometers, welche die Temperatur ausdrückt.

		Salz in 100 Th. Wasser aufgelöst.	
		Nach Versuchen.	Berechnet.
bei	0°	—	176
	20°	188	186
	13,9°	229	245
	28,5°	311	318
	62°	492	486
	100°	—	676

Auf solche Weise würde die Auflöslichkeit beim Siedepunkt außerordentlich groß seyn.

Läßt man einen Strom Chlor in eine wäßrige Auflösung von essigsaurem Kali gehen, so wird das Gas ohne Entbindung von Kohlensäure absorbirt, und die Flüssigkeit wirkt dann im hohen Grad entfärbend. Es schmeckt dann wie chlorigsaure Salze oder wie oxydirtes Wasser, ohne jedoch einen weißen Flecken auf der Zunge zu erzeugen, und ohne sich wie jenes gegen Silberoxyd zu verhalten. Der Luft ausgesetzt, entbindet es Chlor und verliert seine ent-

färbende Kraft. Wird es destillirt, so giebt es Essigsäure, sehr wenig Chlor und keinen Sauerstoff.

Die Kohlensäure zersetzt das in Weingeist aufgelöste essigsaure Kali; es fällt kohlensaures Kali zu Boden und Essigsäure bleibt aufgelöst, von der ein Theil in Essigäther sich verwandelt.

Erhitzt man essigsaures Kali gelinde mit arsenichter Säure, so entbindet sich Kohlenwasserstoffgas, Arsenikwasserstoffgas, Kohlensäure, wäßriger Brenzessiggeist, und eine ölige Flüssigkeit, die mit metallischem Arsenik gemengt ist. Dieses Oel, welches durch Destillation mit Chlorcalcium gereinigt farblos erscheint, raucht an der Luft stark, riecht äußerst widrig und heißt nach dem Namen des Entdeckers Cadets rauchender Liquor. Weiter unten wird derselbe näher betrachtet werden.

Das geschmolzene essigsaure Kali ist wasserfrei und enthält.

1 At. Essigsäure	= 643,52	oder	52,25
1 At. Kali	= 587,91		47,75
	1231,43		100,00

In der Medizin wird dieses Salz als auflösendes Mittel angewendet. Es findet sich in vielen Pflanzen, die bei der Einäscherung kohlensaures Kali geben.

Essigsaures Natron. Dieses Salz krystallisirt sehr leicht, und wenn die Auflösung etwas Theer enthält, so erhält man sehr große Krystalle, kleinere dagegen aus reinen Auflösungen. Diese Krystalle wittern in trockner Luft aus. Zur Auflösung des essigsauren Natrons sind ungefähr drei Theile kaltes und viel weniger warmes Wasser erforderlich; auch im Alkohol ist es auflöslich, jedoch viel weniger. Seine Auflöslichkeit im Wasser wächst besonders schnell von 30° aufwärts; denn 100 Th. Wasser lösen bei 6° — 25,6 bei 37° — 41,0 und bei 48° — 58,8 Th. essigsaures Natron auf. Es schmeckt bitter, etwas salzig stechend, jedoch nicht widrig. In der Hitze schmilzt es anfangs in seinem Krystallwasser, dann geräth es in den feurigen Fluß, und wenn die Temperatur noch höher gesteigert wird, so erfolgt Zersetzung, wo-

bei dann Kohle, kohlensaures Natron und Brenzessiggeist sich erzeugt. Dieses Salz besteht aus:

1 At. Essigsäure .	= 643,52	oder 62,20	}	100
1 At. Natron . .	= 390,92	37,80	}	
wasserfreies essigs. Natron	= 1034,44	60,51	}	100
12 At. Wasser .	= 674,88	39,49	}	
kryst. essigs. Natron .	= 1709,35			

Das geschmolzene essigsaure Natron nannten die Alten mineralische geblätterte Weinsteinerde, im Gegensatz zur vegetabilischen oder dem essigsauren Kali. Man wendet das essigsaure Natron, wie oben bereits erwähnt worden, zur Bereitung der krystallisirten Essigsäure an, und wir werden weiter unten sehen, daß es in den Holzessigfabriken im Großen gewonnen wird, um daraus reinen Holzessig darzustellen. Das noch nicht gereinigte holzessigsaure Natron kann auch zur Bereitung des Natriums benützt werden.

3002. Essisaurer Baryt. Dieses Salz wird aus Schwefelbarium und Essigsäure bereitet. Es schmeckt scharf stechend und löst sich fast in einem gleichen Gewichte kochend heißen Wassers auf; im kalten Wasser ist es weniger löslich. In 100 Th. kaltem Alkohol löst sich ungefähr 1 Theil, im kochenden aber 1½ Th. davon auf.

Läßt man ihn krystallisiren bei einer Temperatur, die noch unter 15° ist, so hält er nach Mitscherlich so viel Wasser zurück, daß dessen Sauerstoff sich zu dem Sauerstoffgehalt der Basis, wie 3 : 1 verhält. Die Krystalle gleichen dem essigsauren Blei und verwittern. Krystallisirt das Salz aber bei wenigsten 15° oder in noch höherer Temperatur, so bildet es Säulen, welche an der Luft verwittern, ohne ihre Form einzubüßen, und deren Krystallwasser genau soviel Sauerstoff enthält, als die Basis; es besteht sonach aus 1 At. Essigsäure, 1 At. Baryterde und 2 At. Wasser.

Unterwirft man den wasserhaltigen essigsauren Baryt der Destillation, so erhält man:

Kohlensauren Baryt . .	72,2
Kohle	1,2
Aceton	18,3
Wasser	6,6
Kohlenstoffhaltiges Gas .	1,7
	100,0

Es läßt sich hier annehmen, daß, wenn das Aceton selbst keine Veränderung in der Hitze erlitte, bloß eine Umwandlung des essigsauren Salzes in Aceton und kohlensauren Baryt statt fände. Der essigsaure Baryt zersetzt sich, noch ehe die Hitze bis zur Rothglut gesteigert wird.

Essigsaurer Strontian. Er ist im Wasser leicht löslich. Bei 15° krystallisirt, enthält dieses Salz in seiner Basis gerade noch einmal so viel Sauerstoff, als in seinem Krystallwasser. Krystallisirt es aus kälteren Auflösungen, so ist dagegen der Sauerstoffgehalt seines Krystallwassers viermal größer als der seiner Basis.

Essigsaurer Kalk. Er krystallisirt in prismatischen seidenglänzenden Nadeln, welche in der Wärme vewittern, indem sie ihr Krystallwasser verlieren. Er löst sich sowohl im Wasser als im Alkohol auf, und besteht aus

1 At. Essigsäure	= 643,52	oder	64,37
1 At. Kalk . .	= 356,03		35,64
	999,55		100,0

3003. Essigsaure Magnesia. Sie ist bitter, schwierig krystallisirbar, löslich im Wasser und Alkohol und deliquescirt sehr leicht.

Essigsaure Thonerde. Dieses Salz ist seiner Eigenschaften wegen besonders geschätzt, und angewendet in den Kattundruckereien. Es krystallisirt nicht, ist leicht löslich, zieht Wasser stark an und hat einen stark zusammenziehenden Geschmack. Schon in mäßiger Hitze zersetzt es sich und die Säure geht fort. Wenn es rein ist, trübt sich seine Auflösung in der Hitze nicht; enthält sie aber Alaun, schwefelsaures Kali, Natron, Magnesia oder Ammoniak salpetersaures Kali, oder wohl auch Kochsalz, so wird durch Erhitzen ein Niederschlag bewirkt, der sich aber beim Erkalten der Flüssigkeit wieder auflöst.

Die essigsaure Thonerde ist das gewöhnlichste Beitzmittel in den Kattundruckereien. Da sie im Wasser sehr leicht auflöslich ist, so kann man sie in sehr konzentrirten Auflösungen hierzu anwenden, und da sie deliquescirt, so bleibt sie beim Trocknen in Breiform auf dem Zeuge, und wirkt sonach auf die Stoffe nicht nachtheilig durch Krystallisation. Da sie endlich noch ihre Säure sehr leicht verliert

so giebt sie dem Zeuge, auf welches sie applizirt wird, Thonerde oder ein basisches Thonerdesalz ab, wodurch jenes dann zur Fixirung der Farbstoffe geeignet wird.

Die in der Färberei angewendete essigsaure Thonerde bereitet man, indem man Alaun durch essigsaures Blei in der Kälte zersetzt. Es fällt schwefelsaures Blei nieder, während in der Flüssigkeit essigsaure Thonerde und essigsaures oder schwefelsaures Salz der andern Basis vom Alaun aufgelöst bleibt, je nach der angewendeten Menge essigsauren Blei's. Die so erhaltene essigsaure Thonerde ist sonach nicht rein, allein das damit gemengte Salz wirkt nicht schädlich auf die zu fixirenden Farben ein. Bevor man die essigsaure Thonerde auf das Zeug applizirt, muß sie mit Gummi, Stärke oder selbst mit Pfeifenthon verdickt werden.

Man hat das essigsaure Blei durch den essigsauren Kalk zu ersetzen gesucht, der niedriger im Preise steht; allein dieses Ersatzmittel eignet sich nicht für alle Fälle gleich gut, denn viele Farben leiden dadurch, indem es sehr schwierig ist, die daraus gewonnene essigsaure Thonerde frei von Gyps zu erhalten, der in der Färberei oft sehr nachtheilig wirkt. Die essigsaure Thonerde besteht aus:

3 At. Essigsäure	=	1930,56	oder	75,025
1 At. Thonerde	=	642,33		24,975
1 At. essigs. Thonerde		2572,89		100,00

3004. Essigsaures Mangan. Man wendet es auch als Beitzmittel beim Kattundruck an, besonders aber wenn Manganoxyd darauf gebracht werden soll. Man bereitet die essigsauren Mangansalze, indem man essigsauren Kalk und schwefelsaures Mangan zusammenbringt, welches letztere Salz bei der Chlorbereitung als Nebenprodukt erhalten wird. Sättigt man es zuvor mit Kreide, so wird daraus alles Eisenoxyd niedergeschlagen.

Das essigsaure Manganoxydul ist im Wasser und im Alkohol auflöslich und krystallisirt in amethystfarbigen Tafeln, welche an der Luft sich nicht verändern. Das essigsaure Manganoxyd dagegen ist sehr unbeständig, und im Wasser leicht löslich; man wendet es in der Färberei an, und erzeugt damit eine braunrothe Farbe.

Essigsaures Eisenoxydul. Im Wasser aufgelöst erscheint es grün, erstarrt aber beim Krystallisiren zu einer strahligen, ganz weißen Masse, wenn es rein ist. Um es in diesem Zustand zur erhalten, zersetzt man schwefels. Eisenoxydul, welches jedoch frei von schwefels. Eisenoxyd seyn muß, durch essigs. Blei und filtrirt dann die Flüssigkeit in eine mit Wasserstoff gefüllte tubulirte Retorte, die mit einer, mit dem nämlichen Gas gefüllten, Glasglocke in Verbindung steht. Man kann das essigsaure Eisenoxydul auch bereiten, wenn man Essigsäure und Eisenfeilspäne in verschlossenen Gefäßen auf einander einwirken läßt, oder auch indem man Essigsäure mit wasserhaltigem Schwefeleisen in Berührung bringt. Durch Hinzufügung von Schwefeleisen und etwas Essigsäure kann man auch essigsaure Eisenoxydul-Auflösungen, welche durch Oxydsalz verunreinigt sind, gänzlich in Eisenoxydulsalz reduziren. Wird die Auflösung in derselben Retorte abgedampft, in welcher sie bereitet worden, und läßt man sie dann bei abgehaltener Luft erkalten, so erstarrt sie zu einer weißen seidenglänzenden Masse.

Das reine essigsaure Eisenoxydul wird technisch nicht angewendet, aber in der Färberei gebraucht man ein Gemenge von Eisenoxydul- mit Oxydsalz, wie man es durch die Einwirkung des Essigs auf Eisen bei offnem Luftzutritt erhält. Man zieht die essigsauren Eisensalze den schwefelsauren Salzen in der Färberei deshalb vor, weil erstere nicht wie diese durch einen Säureüberschuß nachtheilig auf die Zeuge einwirken können, und ausserdem auch ihre Basis leichter an die Faser abtreten.

Essigsaures Eisenoxyd. Das neutrale Salz ist sehr leicht auflöslich im Wasser, und scheidet sich bei gelindem Abdunsten als eine dunkelbraunrothe zerfließliche Masse ab. Es löst sich dieselbe in Weingeist und Schwefeläther auf. Dieses Salz zersetzt sich sehr leicht, denn dampft man eine Auflösung desselben bis zur Trockne ab, so bleibt nur Eisenoxyd zurück. Auf diese Eigenschaft gründet sich ein analytisches Verfahren, welches man bei Scheidung der Eisensalze von Mangansalzen anwenden kann (s. Th. III. S. 127.). Ich habe übrigens die Beobachtung gemacht, daß, wenn das

Abdampfen bei gelinder Wärme geschieht, man ein lösliches basisch essigsaures Salz erhält.

Das essigsaure Eisenoxyd wird für die Färberei fabrikmäßig aus Holzessig bereitet; und man wendet hierzu destillirte Säure an. Früher verwendete man ganz rohe ungereinigte Säure, allein man erhielt dann ein sehr unreines Salz, welches wenigstens 2 Prozent Theer noch enthielt. Diese Substanz war der Farbe, die man auf Zeuge befestigen wollte, sehr nachtheilig und schon bei der Auflösung des Eisens bot sie den Uebelstand dar, daß das Eisen sich nach und nach mit Theer überzog, und der weitern Einwirkung der Säure dann widerstand; man mußte deshalb das Eisen wieder ausglühen, wobei der Theer verbrannte; durch die dadurch erzeugte Hitze aber oxydirte sich das Eisen.

Gegenwärtig zieht man zu diesem Behufe die destillirte Säure vor, welche 3° B. hat, was einem Gehalt von 6½ Prozent wasserfreier Säure in 100 Th. Essig entspricht. Man gießt sie auf Eisendreh- oder Feilspäne, welche sich in einem Faße mit doppeltem Boden befinden, an welches unten ein Seiher angebracht ist. Nach einiger Zeit entwickeln sich Wasserstoffgasblasen in Menge; die durch den Seiher abfließende Flüssigkeit wird immer von Zeit zu Zeit wieder in die Tonne gegossen, und nach drei bis vier Tagen ist die Auflösung gewöhnlich vollendet; sie zeigt 10° auf dem Aräometer, wird aber noch bis auf 14 oder 15° eingedampft, und dann als sogenannte schwarze Brühe (bouillon noir) in den Handel geliefert. Zehen Theile Eisenspäne geben 100 Th. von dieser Auflösung. Das neutrale essigsaure Eisenoxyd besteht aus:

3 At. Essigsäure	1930,56	oder	66,355
1 At. Eisenoxyd	978,41		33,645
1 At. essigs. Eisenoxyd	2908,47		100,000

Das basische essigsaure Eisenoxyd, das man durch gelindes Abdampfen des neutralen Salzes erhält, löst sich im Wasser leicht auf, und färbt dasselbe stark. Diese Auflösung, so wie die anderer basischer Eisenoxydsalze verhält sich gegen gewisse Reagentien ganz anders als die neutralen

oder sauren Eisenoxydsalze. So werden sie z. B. nicht durch blaus. Kali blau gefällt, denn um Berlinerblau daraus zu erhalten, muß man erst den Oxydüberschuß durch eine Säure sättigen. Es giebt auch ein zweites basisches Eisenoxydacetat, welches als unlösliches röthliches Pulver aus neutralem essigsaurem Eisenoxydul niederfällt, wenn dieses der Luft ausgesetzt ist.

Essigsaures Zink. Es ist sehr stark adstringirend und wird in der Medizin angewendet gegen Augenentzündung. Im Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt in sechseckigen biegsamen Blättern, welche ziemlich luftbeständig sind.

Essigsaures Nickel. Es ist im Wasser leicht löslich, und bildet grüne etwas verwitterbare Krystalle.

Essigsaures Kobalt. Die Auflösung ist roth, und durch Abdampfen giebt sie eine violette zerfließliche Masse.

3005. Essigsaures Antimon. Dieses Salz ist sehr auflöslich und bildet kleine Krystalle. Man hat es ehedem als Brechmittel angewendet.

Essigsaures Kupferoxydul. Es sublimirt sich in perlmutterglänzenden Flimmerchen, oder in Form von zarten weißen wollichten Krystallen in den Apparaten, in welchen man das neutrale essigsaure Kupferoxyd destillirt, besonders wenn man gelinde Hitze giebt; in diesem Falle kann man 20 Prozent erhalten. Wird dieses Salz mit Wasser in Berührung gebracht, so zersetzt es sich in essigsaures Kupferoxyd und in pulvriges metallisches Kupfer. Feuchte Luft wirkt eben so darauf ein.

3006. Essigsaures Kupferoxyd. Man unterscheidet fünf Varietäten desselben.

Krystallisirter Grünspan. Das neutrale Salz, welches sehr giftig ist, krystallisirt in geschobenen bläulichgrünen Säulen, welche etwas verwittern. Sie lösen sich nur wenig im Weingeist, vollkommen aber in fünf Theilen kochenden Wassers auf. Die wäßrige verdünnte Auflösung zersetzt sich in der Hitze, und läßt ein basisches Salz niederfallen, welches nur den dritten Theil Säuregehalt des neutralen hat. Der Grünspan wird in der Färberei angewendet;

früher brauchte man sehr viel zur Bereitung des Radikalessigs, seitdem man aber das Verfahren entdeckte, aus Holzessig reine krystallisirte Essigsäure darzustellen, wird der Verbrauch desselben immer geringer. Unterwirft man dieses der trocknen Destillation, so verliert es zuerst sein Krystallwasser, dann geht Essigsäure, mit Brenzessiggeist gemengt, über; zugleich erzeugt sich auch, wie oben erwähnt, etwas essigsaures Kupferoxydul, welches sich in schneeartigen weißen Krystallen sublimirt. Es entbinden sich ferner Kohlensäure und brennbare Gase, während zuletzt ein Kupferrückstand mit etwas Kohle gemengt, bleibt. Dieses Kupfer ist so fein zertheilt, daß es gleich Zunder brennt, wenn man es anzündet, ja es ist dieser Rückstand sogar pyrophorisch, wenn er einer etwas höhern Temperatur ausgesetzt wird.

Erhitzt man das essigsaure Kupfer an der Luft, so entzündet es sich und brennt mit schöner grüner Flamme. Giebt man zu einer wäßrigen Auflösung dieses Salzes Zucker und läßt sie damit kochen, so fällt ein rothes krystallinisches Pulver zu Boden, das aus kleinen nur mikroskopisch sichtbaren Octaedern besteht und reines Kupferoxydul ist. Die filtrirte Flüssigkeit ist blaulich grün gefärbt und wird durch Zucker nicht weiter verändert, denn das Kupfer scheint eine besondere Verbindung eingegangen zu haben, die einer nähern Untersuchung wohl werth wäre.

Früher kannten nur die Holländer allein das Verfahren, neutrales essigsaures Kupfer zu fabriziren, und um diese Kunst desto geheimer zu halten, nannten sie dieses Salz destillirten Grünspan, welchen Namen es jetzt noch im Handel führt.

In späterer Zeit lieferte Montpellier fast allen Grünspan, sowohl für Frankreich, als auch für das Ausland. Man fabricirte es aus dem gewöhnlichen nicht krystallisirten Grünspan oder basisch essigsaurem Kupfer und Essig, indem man 1 Theil vom erstern, wenn er frisch bereitet ist, mit 2 Th. gutem destillirtem Essig erhitzt; dabei rührt man von Zeit mit einem hölzernen Spatel um, und wenn die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr dunkler wird, so läßt man sie ruhig absetzen und dekantirt dann. Auf den Rück-

stand gießt man frischen Essig, und wenn sich dieser nun weniger als der erste färbt, so fügt man noch etwas Grünspan dazu. Die ausgezogenen Rückstände bestehen aus schwach oxydirtem Kupfer. Man breitet sie in höchstens zwei Zoll dicken Schichten auf Brettern in dem Fabrikgebäude aus, befeuchtet sie von Zeit zu Zeit mit Essig, und erneuert durch Umrühren deren Oberfläche, die sich nach und nach mit Grünspan beschlägt, den man gerade wie den ersten behandelt. Die gewonnene Auflösung dampft man nun ab bis zum Erscheinen des Salzhäutchens und läßt in Gefäßen krystallisiren, in welche man Holzstäbe einsenkt, die am einen Ende in vier Theile gespalten sind, um welche sich die Krystalle herum gruppiren.

Das neutrale essigsaure Kupferoxyd besteht aus:

1 At. Essigsäure .	= 643,52	oder 56,48	100
1 At. Kupferoxyd .	= 495,60	43,52	
	1139,12	90,01	100
2 At. Wasser . .	= 112,48	8,99	
	1251,60		

Die Destillation des neutralen essigsauren Kupfers liefert sehr merkwürdige Produkte, die einige Verschiedenheit darbieten, je nachdem die Zersetzung langsam oder schnell bewirkt wird. Geschieht die Destillation langsam im Sandbad, so erhält man viel essigsaures Kupferoxydul, welches sich als weiße fein krystallinische Masse, sowohl rings am Rückstande herum, so wie oben und im Halse der Retorte sublimirt. Man überzeugt sich leicht von der Natnr dieses Sublimats, wenn man ihn mit Wasser übergießt, denn er liefert dann fein zertheiltes Kupfer und eine blaue Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd.

Während nun dieses Kupferoxydulsalz gebildet wird, erleidet die übrige Masse Veränderungen, die leicht voraus zu sehen sind. Das Kupfer reduzirt sich auf Kosten der Essigsäure und es entbinden sich einige brennbare Gase und Kohlensäure. Ein Antheil Essigsäure geht unverändert über und ein anderer Antheil verwandelt sich in Aceton, besonders gegen Ende der Destillation. Adet hat beim Destilliren, des neutralen essigsauren Kupfers im Sandbad erhalten:

Feines mit Kohle gemengtes metallisches Kupfer	31,2
Essigsaures Kupferoxydul	8,8
Flüssiges Produkt bestehend aus Essigsäure u. Aceton	48,2
Gas oder Verlust	11,8
Destillirtes Acetat	100,0

Das liquide Produkt, welches sich in der Vorlage ansammelt, besteht aus Essigsäure, Wasser, Aceton und essigsaurem Kupferoxyd; gewöhnlich ist es noch mit etwas fein zertheiltem Kupfer gemengt. Die beiden letzten Substanzen rühren vom sublimirten essigsauren Kupferoxydul her, welches sich wieder zersetzte, indem es sich in der im Halse kondensirten Essigsäure auflöste. Uebrigens wäre auch noch auszumitteln, ob bei der Bildung des essigsauren Kupferoxyduls nicht auch noch irgend eine flüchtige Säure erzeugt würde.

Wird die Retorte auf freiem Feuer und zwar schnell erhitzt, so erhält man weniger essigsaures Kupferoxydul.

Die Hrn. Derosne haben folgende Resultate erhalten, als sie 20 Kilogr. Grünspan über freiem Feuer destillirten und zu dieser Operation zwei Tage gebrauchten:

Rückstand aus Kupfer mit etwas Kohle bestehend	34,5
Liquides Produkt	49,0
Gasförmige Produkte oder Verlust . .	16,5
	100,0

Das liquide Produkt wurde in vier Abtheilungen, nach und nach gesondert aufgefangen, die sich in ihrem Verhalten sehr verschieden zeigten.

Der erste Antheil war blaulich gefärbt, roch schwach sauer und wog	13,5
Der zweite roch stärker und war dunkler .	15,1
Der dritte noch dunklere hatte einen starksauren und etwas brenzlichen Geruch . . .	19,1
Der vierte war nur schwach sauer, roch stark brenzlich und hatte eine gelbe Farbe . .	1,3
	49,0

Es geht aus diesen Details hervor, daß bei der Destillation des wasserhaltigen essigsauren Kupfers, das Wasser

zuerst sich entbindet; daß hierauf das am meisten saure Produkt mit den aus der Zersetzung des sich verflüchtigenden Oxydulacetats resultirenden Produkten erscheint, und daß zuletzt sich Aceton als Hauptprodukt bildet.

Um das also rhaltene liquide Produkt zu reinigen, muß man es destilliren, es bleibt das färbende essigsaure Kupfer im Rückstand; das Aceton, das Wasser und die Essigsäure entbinden sich in der hier bezeichneten Ordnung. Es würde übrigens sehr schwierig seyn, durch die bloße Destillation allein, alles Aceton davon zu scheiden, obschon die ersten Produkte sehr viel davon enthalten.

Durch diese Destillation erhält man unreine Säure, welche im Handel als Radikalessig vorkommt, und wovon jetzt nur wenig noch bereitet wird.

Gemeiner Grünspan. Vom käuflichen Grünspan kennt man zwei verschiedene Abänderungen: bald ist er hellblau und besteht aus zwei Drittel essigsaurem Kupferoxyd, bald ist er grünlich, und in diesem Falle besteht er dann gewöhnlich aus halb essigsaurem Kupfer. Dieses letztere Salz hat ein minder krystallinisches Ansehen, beide aber sind wasserhaltig. Ausser diesen giebt es noch eine andere Sorte Grünspan, die man nicht mit dem basisch essigsauren Kupfer verwechseln darf; es ist dieß nämlich der grüne Körper, der sich durch Einwirkung der feuchten Luft auf Kupfer- oder Messinggefäße bildet, wenn diese nicht immer sorgfältig gereinigt werden. Dieser Grünspan aber ist basisch kohlensaures Kupfer.

In Montpellier existiren mehrere Fabriken, welche die Weintrester zur Erzeugung des Grünspans anwenden. Man läßt diese Treſter zuerst gähren, und zwar so lange, bis sich Essig bildet, schichtet sie dann auf einem steinernen Boden zu ebener Erde mit Kupferblech übereinander, welches zuvor mit einer wäßrigen Grünspanauflösung angefeuchtet worden. Eine Trebesterschicht bedeckt zuletzt das Ganze. Nach Verlauf von ungefähr vierzehen Tagen findet man, daß die Kupferbleche sich mit einer großen Menge essigsauren Kupfers überzogen haben; man nimmt nun die Schichten auseinander,

befeuchtet die Bleche mit Wasser, und setzt sie vier Wochen lang der Luft aus. Das essigsaure Kupfersalz absorbirt das Wasser und indem es sich mit dem neuentstehenden Kupferoxyd verbindet, entsteht ein basisches Salz, welches sich als faßerige seidenglänzende Masse darstellt. Man krazt nun das Kupfersalz von den Blechen ab, und schichtet diese dann aufs Neue mit Weintrestern, wodurch sie sich endlich nach und und nach ganz in basisches Kupferacetat verwandeln.

Den noch feuchten Grünspan packt man in lederne Säcke und preßt diese in viereckige Formen, so daß sie dann als große Würfel in den Handel gebracht werden können.

In Grenoble begießt man das Kupfer mit Essig und in Schweden schichtet man das Blech mit Tuchlappen übereinander, die zuvor in Essig getaucht worden; man erhält auf diese Weise ebenfalls basisch essigsaures Kupfer.

Da der Essig das Kupfer so äußerst leicht unter Mitwirkung der Luft angreift, so kann dieß oft in der Küche, wo häufig kupferne Gefäße angewendet werden, sehr nachtheilige und selbst gefährliche Folgen haben. Die Essigsäure kann, so lange sie in kupfernen Gefäßen kocht, nichts davon auflösen; aber sobald sie kalt geworden, kann sie Sauerstoff aus der Luft absorbiren, und in diesem Falle ist die Bildung von essigsaurem Kupfer möglich, weshalb dann auch die Speisen, welche man in denselben stehen läßt mit diesem giftigen Salze verunreinigt werden *).

---

*) Der Grünspan wird theils als Farbe zum Malen in Oel und zum Lackiren angewendet; theils in der Färberei, beim Kattundruck und als Arzneimittel gebraucht. Seit einigen Jahren werden besonders große Quantitäten zur Fabrikation des Schweinfurter Grüns verwendet.

Bereitung des Schweinfurter Grüns. Diese äußerst schöne grüne Farbe wurde 1814 von den Herren Ruß und Sattler in Schweinfurt zuerst bereitet und ist nun eine der beliebtesten und im Handel am meisten verbreiteten Farben, obschon sie ihrer giftigen Eigenschaften wegen diesen Vorzug nicht verdient. Liebig, Braconnot, Creuzburg und Ehrmann untersuchten theils diese Farben analytisch, da ihre Bereitung von den Fabrikanten lange geheim gehalten wurde, theils gaben sie Vorschriften zu Darstellung derselben. Nach Ehrmann (Erdm. Schw.-Seidels J. f. pract. Ch. Bd. II. S. 104.) ist dieselbe zusammengesetzt in 100 Th. aus Kupferoxyd 31,6, arsenichter Säure 58,5 und Essigsaure 10,2. — Nach Creuzburg bereitet man diese Farbe fol-

Zwei-Drittel essigsaures Kupferoxyd. Dieses basische Salz ist selbst in gewöhnlichem Weingeist nicht löslich. Das Wasser aber löst dasselbe auf und die Auflösung setzt wieder ein basisches Salz ab, wenn man sie erhitzt. Das zwei Drittel Kupferoxydacetat krystallisirt nur unregelmäßig. Bei 100° C verliert es die Hälfte seines Wassergehaltes und färbt sich etwas mehr grün. Man bereitet dieses Salz, wenn man zu einer konzentrirten kochenden Auflösung von neutralem essigsaurem Kupfer Ammoniak in kleinen Portionen so lange zugießt, bis endlich der sich bildende Niederschlag wieder aufgelöst wird. Das basische Salz setzt sich dann aus der Auflösung beim Erkalten nieder. Man preßt es hierauf zwischen Papier und wäscht es mit wäßrigem Weingeist aus. Giebt man zur Auflösung ebenfalls Weingeist, so fällt noch ein neues Quantum Salz daraus nieder. Dasselbe basische Salz erhält man auch in Form einer blauen nicht krystallinischen Masse, wenn man käuflichen Grünspan mit Wasser behandelt und die Flüssigkeit dann der freiwilligen Verdunstung überläßt, wobei es anfangs niederfällt. Dieses essigsaure Salz enthält:

---

gendermassen: man rührt 10—11 Th. zerstoßenen Grünspan (basisch essigsaures Kupfer) mit Wasser von 40—50° C zu einem Brei an und schlägt diesen durch ein nicht gar feines Haarsieb, das die fremdartigen Stoffe zurückhält. Grünspan von Grenoble ist vorzuziehen, weil dieser nicht wie der von Montpellier Traubenkerne enthält, die zerstoßen das Grün mit vielen schwarzen Pünktchen verunreinigen. Traubenkerne enthaltender Grünspan kann zwar auch ohne Nachtheil angewendet werden, allein dann darf man ihn nicht zerstoßen, sondern nur zu nußgroßen Stücken mit dem Messer zerschlagen. — Ferner wird nun eine Auflösung von 8 Th. arsenichter Säure in 100 Th. siedendheißem Wasser bereitet. Der kochendheißen Arsenik-Auflösung wird nun der noch lauwarme Grünspanbrei zugegeben, und beständig umgerührt. Das Eintragen des Grünspans und die Bildung des Grüns geschieht schnell, und ist das Werk von 1 bis 2 Minuten. Je schneller die Farbe sich bildet, desto schöner fällt sie aus; sie setzt sich auf den Boden des Kessels ab, und ist dann immer krystallinisch. Die über den grünen Niederschlag stehende Flüssigkeit — eine Verbindung von Kupferoxyd mit überschüssiger Essigsäure — eignet sich am besten als Auflösungsmittel für neue Quantitäten arsenigter Säure, indem man mit also bereiteten Auflösungen die schönsten Farbennüancen erhält. A. u. E.

2 At. Essigsäure	= 1287,04	oder	46,39	100
3 At. Kupferoxyd . . .	= 1486,80		53,61	
wasserfreies Salz . . .	= 2773,84		80,43	100
12 At. Wasser	= 674,90		19,57	
krystallisirtes Salz . . .	= 3448,74			

Die bis 100° erhitzten Metalle enthalten:

Wasserfreies zwei Drittel essigs. Salz	= 2773,84	oder	89,16
6 At. Wasser	= 337,45		10,84
Zwei Drittel Acetat bei 100° getrocknet	= 3111,29		100,00

Das halbessigsaure Kupfer besteht aus:

1 At. Essigsäure . . .	= 643,2	oder	27,85
2 At. Kupferoxyd . . .	= 991,2		42,92
1 At. Wasser	= 674,9		29,22
	2309,3		100,00

Dieses Salz krystallisirt in blauen zarten Blättchen. Vom Wasser wird es in ein mehr basisches unlösliches Salz, so wie in neutrales und zwei Drittel-Acetat zersetzt, welche beide sich auflösen. Die Auflösung enthält dann vom Neutralsalz $\frac{1}{10}$ und vom basischen Salz $\frac{1}{5}$. Schon eine Temperatur von 60° kann das halb essigsaure Kupfer zerstören. Es entbinden sich dann 24,5 Proz. Wasser und es bleibt eine grüne, aus neutralem und drittel essigsaurem Kupferoxyd bestehende Masse zurück, die noch Krystallwasser enthält, und in der die Säure unter beide Salze gleich vertheilt ist.

Drittel-essigsaures Kupfer. Es ist im Wasser unlöslich und scheint die beständigste unter den Verbindungen zu seyn, welche die Essigsäure mit dem Kupferoxyd eingeht. Durch anhaltendes Auswaschen mit kochendheißem Wasser verwandelt es sich jedoch in ein noch mehr basisches und in ein auflösliches Salz. Es entsteht, wenn man den gemeinen Grünspan mit Wasser behandelt; wenn man ferner das zwei drittelessigsaure Kupfer mit Kupferoxydhydrat macerirt, und wenn man endlich in eine Auflösung von neutralem essigsaurem Kupfer so viel Ammoniak gießt, daß der

entstehende Niederschlag nicht wieder aufgelöst wird. Dieser besteht dann aus:

1 At. Essigsäure . . .	= 643,52	oder	27,98
3 At. Kupferoxyd . .	= 1486,80		64,67
3 At. Wasser . . .	= 168,52		7,35
	2298,84		100,00

Es existirt endlich noch ein höchst basisches essigsaures Kupferoxyd, welches zusammengesetzt ist aus:

1 At. Essigsäure . . .	= 643,52	oder	2,49
48 At. Kupferoxyd . .	= 23788,80		92,27
24 At. Wasser . . .	= 1349,80		5,24
	25782,12		100,00

Es fällt aus einer verdünnten Auflösung des Neutralsalzes, oder noch leichter aus der Solution des zwei Drittel essigsauren Kupfers nieder, wenn man diese erhitzt. Wenn die letztere sehr verdünnt ist, so reicht schon eine Temperatur von 20 bis 30° zur Zersetzung des aufgelösten Salzes hin. Der Niederschlag ist so dunkelfarbig, daß er schwarz erscheint, wenn er auf dem Filter vereinigt worden. An der Luft brennt er mit leichter Detonation unter Funkensprühen. Das Wasser kann, nach lange fortgesetztem Auswaschen, es zersetzen in ein sehr saures Salz, welches aufgelöst bleibt, und in äusserst fein zertheiltes Kupferoxyd, das leicht durch die Filter geht.

Der im Wasser aufgelöste Zucker kann die basisch-essigsauren Kupfersalze auflösen: 48 Th. Zucker bewirken die Auflösung von 1 Th. Grünspan. Die erhaltene Flüssigkeit ist grün und widersteht der Einwirkung des Ammoniaks, des Schwefelwasserstoffs, so wie des gelben blausauren Kali's.

3007. Essigsaures Blei. Das Bleioxyd verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen mit der Essigsäure. Das neutrale Salz ist als Bleizucker bekannt, und in der That hat es in seinem Geschmacke und äußern Ansehen Aehnlichkeit mit dem Zucker. Es krystallisirt in langen vierseitigen Säulen, die durch zwei Flächen zugeschärft sind. Die Krystalle verwittern an der Luft und sind im Wasser und

Alkohol auflöslich; die wäßrigen Auflösungen besitzen kaum einen höhern Siedepunkt als das Wasser. Bei 57,5° fängt dieses Salz an in seinem Krystallwasser zu schmelzen und bei 100° kocht es, verliert seinen Wassergehalt und erstarrt dann endlich als wasserfreies Salz zu einer blättrigen Masse. Erhitzt man diese noch stärker, etwa bis 280°, so kommt das Salz wiederum vollkommen in Fluß; es entbinden sich dann essigsaure Dämpfe und etwas Brenzessiggeist. Läßt man nun den Rückstand erkalten, so hat man dritteleſſigsaures Blei, als blättrige krystallinische Masse. Erhitzt man noch länger und noch stärker, so erhält man noch Brenzessiggeist und Kohlensäure. Der Rückstand ist dann sehr fein zertheiltes und leicht verbrennbares Blei.

Die essigsaure Bleiauflösung wird durch Kohlensäure zersetzt. Es fällt dann etwas kohlensaures Blei nieder, während ein wenig Essigsäure frei wird, die das übrige Bleisalz gegen die weitere Einwirkung der Kohlensäure schützt. Selbst die geringe Menge der in der Luft befindlichen Kohlensäure kann auf das verwitterte essigsaure Blei einwirken, so daß ein Antheil Essigsäure weggeht. Das neutrale Salz besteht aus:

1 At. Bleioxyd . .	= 1395,0	oder 68,5	100
1 At. Essigsäure . .	= 643,5	31,5	
	= 2038,5	85,8	100
6½ At. Wasser . . .	= 337,5	14,2	
	2376,0		

Man bereitet den Bleizucker, indem man Bleiglätte in Essigsäure auflöst, oder in dem man diese unter dem Zutritt der Luft auf metallisches Blei einwirken läßt. Die erste Bereitungsart, welche in den meisten Fällen die vortheilhafteste ist, wird auf folgende Weise ausgeführt. Man mengt Essigsäure, die man durch Destillation des Holzes gewinnt und welche rein von brenzlich-öligen Substanzen seyn und wenigstens 8° auf dem Aräometer zeigen muß, mit soviel Bleiglätte als zu deren Sättigung erforderlich ist. Die Auflösung geschieht rasch, unter starker Wärmeentwickelung. Man sucht diese höhere Temperatur der Salzmasse zu unterhal-

ten, indem man etwas Feuer unter den Kessel macht, in welchem die Auflösung vorgenommen wird. Hierauf giebt man das von frühern Operationen herrührende Waschwasser hinzu und konzentrirt die Auflösung bis auf 48 oder 58°, jenachdem man das Salz in mehr oder minder kompacten Zustand haben will. Man läßt es dann eine Zeitlang ruhig stehen, und wenn es klar geworden ist, gießt man es in Schüsseln. Sobald die Krystallisation beendigt ist, was gewöhnlich schon nach 36 Stunden der Fall ist, stellt man die Schüsseln auf ihren Rand zum Abtropfen noch in eine Rinne, die nach einem kleinen Reservoir führt. Man erhält drei Viertel des Salzes, und läßt dieses dann in einer Trockenstube bei sehr gelinder Wärme trocknen, damit kein Verwittern stattfinden kann. Die Mutterlaugen werden entweder zu den später bereiteten Auflösungen gethan, oder besonders abgedampft und der Krystallisation überlassen; da diese Krystalle aber gewöhnlich gefärbt sind, so werden sie noch einmal umkrystallisirt. Sobald die Mutterlaugen nicht mehr krystallisiren wollen, zersetzt man sie durch Schwefelsäure, um die Essigsäure daraus zu gewinnen, oder durch kohlensaures Natron, wodurch man kohlensaures Blei, als Niederschlag und essigsaures Natron in Auflösung erhält. Das kohlensaure Blei kann zur Bereitung des essigsauren Blei's eben so gut, wie die Bleiglätte angewendet werden, und aus essigsaurem Natron kann man wieder Essigsäure gewinnen.

Die mit Essigsäure behandelte Bleiglätte hinterläßt einen Rückstand, der aus erdigen Substanzen, aus Silber und Blei besteht; man verarbeitet denselben auf Silber. Enthält die Glätte Kupferoxyd, so läßt sich dasselbe vollständig aus den Auflösungen durch Einsetzen von Bleiplatten scheiden, da das Blei das essigsaure Kupfer zersetzt. Viele Bleizucker-Consumenten ziehen jedoch dieses Salz vor, wenn es etwas bläulich durch Kupfer gefärbt ist.

Ehedem fabrizirte man den Bleizucker fast immer nur aus Essig und Blei, die man an der Luft aufeinander einwirken ließ. Man nahm hierzu dünne gegossene Bleiplatten, welche den gewalzten vorzuziehen sind, weil sie, minder dicht

als diese, leichter vom Essig angegriffen werden. Das Blei wird zu dem Ende in einem eisernen Kessel geschmolzen und dann mit einem Löffel in ein ovales kupfernes Gefäß geschöpft, in welchem man es durch schnelles Umdrehen so dünn ausbreitet, daß die Bleiplatte nur ungefähr einen Millimeter dick wird. Diese Platten werden dann zerhackt, und die Stücke in Schüsseln vertheilt. In jede Schüssel kommt ungefähr 2—3 Kilogr. Blei und 1 Kilogr. destillirter Essig. Diejenige Oberfläche des Metalls, die nicht ganz eingetaucht ist, überzieht sich mit einer Oxydecke. Man muß nun die aussen befindlichen Plattentheile zwei- bis dreimal täglich in den Essig tauchen, die andern, welche bisher in der Flüssigkeit steckten, dagegen entblößen. Sobald die Platten sehr dünn geworden, giebt man neue hinzu. Der mit dem Blei in Berührung stehende Essig nimmt nun eine graue milchige Farbe an, die um so intensiver erscheint, je schwächer derselbe ist. Es rührt dieselbe von Bleitheilchen her, die aufgeschlämmt bleiben. Die bis auf zwei Drittel konzentrirte Flüssigkeit wird nun in verzinnten Kupferkesseln so weit eingedampft, daß sie beim Erkalten krystallisirt. Die metallischen Rückstände werden aufs Neue mit Essig in Berührung gebracht. Dieser löst das Blei um so rascher auf, je konzentrirter er ist. Man erhält auf diese Weise ein durchaus kupferfreies essigsaures Blei.

Drittel essigsaures Blei. Dieses basische Salz entsteht äußerst leicht, wenn man das neutrale essigsaure Salz mit Massikot digerirt. Man nimmt auf 10 Theile des Neutralsalzes 15 Th. Glätte *), wovon nach der Auflösung ungefähr 4 Th. als Rückstand bleiben. Die filtrirte und abgedampfte Auflösung giebt eine Salzmasse, die aus dem drittelessigsauren Blei besteht. Es enthält kein Wasser und nimmt nie bestimmte Krystallform an, es wirkt daher auch auf die Krystallisirbarkeit des neutralen Salzes nachtheilig ein, und es muß deshalb seine Gegenwart in der Flüssigkeit, aus der man den Bleizucker krystallisiren läßt, sorgfältig ver-

*) Von reinem Wasser ist hierzu mindestens das 3—4fache Quantum des angewendeten Neutralsalzes erforderlich. A. u. E.

mieden werden. Dieses basische Salz löst sich im Wasser leicht, aber im Alkohol nicht auf, der es vielmehr aus seinen wässerigen konzentrirten Auflösungen fällt. Der Veilchensyrup wird durch dasselbe grün gefärbt und ebenso blaut es das geröthete Lackmuspapier wieder. Die Auflösung desselben trübt sich an der Luft und absorbirt daraus die Kohlensäure eben so leicht als das Kalkwasser; selbst das destillirte Wasser bewirkt vermöge seines geringen Kohlensäuregehalts einen Niederschlag. Eine verdünnte Auflösung dieses Salzes mit Weingeist gemengt, wird in der Medicin unter dem Namen Goulard'sches Wasser angewendet. Wird dieses Salz mit Essig bereitet, und die Auflösung hinlänglich konzentrirt, so ist sie syrupartig und wird Bleiextrakt genannt. Das dritteleſſigsaure Blei besteht aus:

1 At. Essigsäure . .	643,5	oder	13,34
3 At. Bleioxyd . . .	4183,8		86,66
	4827,3		100,00

Sechstel essigsaures Blei. Fällt man eine Auflösung des dritteleſſigsauren Blei's durch Ammoniak, so erhält man ein noch mehr basisches Salz als weißes Pulver. Es bildet sich dieses Salz auch, wenn man jene Auflösung mit Bleioxyd digerirt. Der süße Geschmack verschwindet und ein rein adstringirender tritt an dessen Stelle; das neue Salz ist besonders in der Kälte sehr wenig in Wasser löslich; eine heiß bereitete und konzentrirte Auflösung krystallisirt beim Erkalten, und die krystallisirte Salzmasse enthält etwas Krystallwasser; wird ihm dasselbe entzogen, so färbt es sich röthlich und besteht dann aus

1 At. Essigsäure . .	643,2	oder	7,14
6 At. Bleioxyd . .	8367,6		92,86
	9010,8		100,00

Das neutrale und dritteleſſigsaure Blei wird vielfach angewendet. Das Neutralsalz in den Kattundruckereien zur Bereitung der essigsauren Thonerde und zuweilen auch in der Medizin. Das basische Salz wird ebenfalls in verschie-

dener Form in der Medizin, besonders aber zur Fabrikation des Bleiweißes gebraucht. Ferner finden beide Salze häufige Anwendung bei Analysen, so wie bei der Darstellung vieler organischer Substanzen.

Essigsaures Wismuth. Das Wismuthoxyd löst sich in der Essigsäure auf, ohne jedoch sie sättigen zu können, oder damit ein krystallisirbares Salz zu bilden. Um neutrales essigsaures Wismuth zu erhalten, muß man warme und konzentrirte Auflösungen von salpetersaurem Wismuth und essigsaurem Kali oder Natron mit einander mischen. Das so bereitete essigsaure Wismuth krystallisirt beim Erkalten in feinen Blättchen. Das salpetersaure Wismuth wird nicht mehr durch das Wasser gefällt, wenn man ihm Essigsäure zusetzt.

3008. Essigsaures Queckſilberoxydul. Dieses Salz zeichnet sich unter den essigsauren Salzen vorzüglich dadurch aus, daß es in der Kälte sehr wenig löslich ist und kein Wasser enthält. Es läßt sich daher die Gegenwart von ziemlich kleinen Mengen Essigsäure noch erkennen, denn wenn man die Auflösung eines Acetates in eine konzentrirte Solution von salpetersaurem Queckſilberoxydul giebt, so entsteht ein Niederschlag. Selbst die koncentrirte Essigsäure erzeugt eine Fällung in diesem Salze. Dieser Niederschlag ist weiß, glimmerartig, biegsam und fettig anzufühlen. Die Blättchen haben viel Aehnlichkeit mit den Fischschuppen. Gelinde Wärme schon zersetzt das Queckſilberoxydul-Acetat, liefert Kohlensäure, sehr koncentrirte Essigsäure und metallisches Queckſilber. Das Licht schwärzt es. Die Wärme einer Trockenkammer verändert es schon nach einigen Tagen, selbst wenn die Temperatur 40° nicht übersteigt. Diese Zersetzung erkennt man an den rothen Flecken, welche Queckſilberoxyd zu seyn scheinen. Das Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur nur $\frac{1}{300}$ von diesem essigsauren Salze auf. Die Wärme begünstigt diese Auflösung und beim Erkalten krystallisirt dann die Flüssigkeit. Kocht man diese Auflösung, so läßt sie Queckſilber fallen, während sich zugleich essigsaures Queckſilberoxyd bildet. Diese Verwandelung hat jedoch ihre Grenze, denn der größte Theil des Salzes bleibt unverän-

dert. Kalter Weingeist löst dieses Salz nicht auf, aber erhitzt greift er es an und entreißt ihm seine Säure. Es besteht das essigsaure Queckſilberoxydul aus gleichen stöchiometrischen Antheilen Säure und Oxyd und 100 Th. desſelben enthalten 80,46 Q. und 19,54 E.

Man bereitet sich dieses Salz stets durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem man nämlich das ganz neutrale salpetersaure Queckſilberoxydul in eine Auflösung von essigsaurem Natron gießt, wobei man jedoch darauf zu sehen hat, daß letzteres stets im Ueberschusse vorhanden ist.

Essigsaures Queckſilberoxyd. Man bereitet es, indem man 100 Theile rothes Queckſilberoxyd mit 380 Th. gereinigtem Holzessig von 4° Baumé kocht. Nimmt man statt des Oxydes das Queckſilberoxydhydrat, so bildet sich zugleich eine gewisse Menge essigsaures Queckſilberoxydul. Die Flüssigkeit kryſtalliſirt beim Erkalten, wenn sie hinreichend konzentrirt worden. Die Kryſtalle erscheinen, als perlmutterglänzende halbdurchsichtige Blättchen, welche sich leicht pulverisiren lassen und im Wasser sehr löslich sind, in dem dieses bei gewöhnlicher Temperatur den vierten Theil seines Gewichtes, in der Siedhitze aber fast das eigene Gewicht davon aufnimmt.

Dieses Salz ist wasserfrei und besteht aus

1 At. Queckſilberoxyd	= 1365,8	oder	68,12
1 At. Essigsäure	= 643,2	—	31,88
	2009,0		100,00

Essigsaures Silberoxyd. Auch dieses Salz ist wasserfrei. Es hat große Aehnlichkeit mit dem essigsauren Queckſilberoxydul, und kann, wie dieses ebenfalls zur Entdeckung der Essigsäure gebraucht werden, denn das Wasser löst von diesem Salze in der Kälte kaum ein Zweihunderttel seines Gewichtes auf. Man bereitet daher dieses Salz durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem man salpetersaures Silber in essigsaures Natron gießt. Dieses Silbersalz kryſtalliſirt in weißen perlmutterglänzenden Blättchen, welche biegsam und den Fischschuppen ähnlich sind.

Es besteht aus:

1 At. Silberoxyd	1451,0	oder	69,5
1 At. Essigsäure	643,2	—	30,5
	2094,2		100,0

Erhitzt liefert es sehr konzentrirte Essigsäure und hinterläßt als Rückstand metallisches Silber, welches mit etwas Kohle gemengt ist.

Aceton.

3009. Diesen Namen giebt man jetzt dem Brenzessiggeist. Man erhält das Aceton durch Destillation neutraler essigsaurer Salze mit alkalischer Basis, und verwendet hierzu vorzugsweise den essigsauren Kalk. Zu dem Ende bringt man ein bis zwei Kilogr. essigsauren Kalk in eine thönerne Retorte, und verbindet diese mit einem Vorstoß und einem tubulirten hinreichend kalt gehaltenen Ballon. Die Destillation wird nun langsam geleitet, und so lange fortgesetzt bis keine Flüssigkeit mehr übergeht. Man erhält auf diese Weise dreierlei Produkte. Die Retorte enthält als Rückstand kohlensauren Kalk, der durch etwas Kohle gefärbt ist. Im Recipienten findet man Wasser, welches das Aceton mit Spuren eines theerartigen Produktes aufgelöst enthält. Endlich entbindet sich auch ein Gasgemenge, bestehend aus Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoff.

Wird das liquide Produkt, welches vollkommen neutral ist, wiederholt im Marienbad über Chlorcalcium destillirt, so scheidet sich Wasser und Theer davon ab. Sobald der Siedepunkt dieser Flüssigkeit ganz konstant wird, so hat man reines Aceton. Dieses enthält:

C^6	=	229,55	62,5
H^6	=	37,50	10,2
O	=	100,00	27,3
		357,05	100,0

Die Dichtigkeit des Dampfes vom Aceton ist 2,019 nach meinen Versuchen. Wenn die vorstehende Formel zwei Vo-

lumen Dampf entspricht, so müßte die hiernach berechnete Dichtigkeit 2,022 seyn.

Die Erzeugung des Acetons kann man sich leicht erklären, denn wenn der Kalk auf Kosten des Sauerstoffs und Kohlenstoffs in der Essigsäure in kohlensauren Kalk umgewandelt wird, so sind die noch übrigen Elemente gerade in solchem Verhältniß vorhanden, daß daraus zwei Volume Aceton entstehen können, wie aus der folgenden Formel zu ersehen ist:

$$CaO, C^8H^6O^3 = CaO, C^2O^2 + C^6H^6O.$$

Das Aceton ist liquid, farblos und leichtflüssig gleich dem Alkohol und besitzt einen besondern, aromatischen Geruch. Sein spezifisches Gewicht ist 0,792 und sein Siedepunkt 56° C, wenn es rein ist. Mit Wasser Weingeist und Schwefeläther läßt es sich in jedem Verhältniß mischen, und gleicht hierin also ganz dem Alkohol. Es brennt mit weißer voluminöser und etwas rußender Flamme. Die Luft wirkt nicht darauf ein, eben so äußern die Alkalien allein auch keine Wirkung auf dasselbe; dagegen reagiren letztere unter Mitwirkung der Luft desto kräftiger darauf, denn es wird dann Sauerstoff absorbirt, und eine braune Substanz bildet sich.

Das Aceton löst weniger Salze als der Weingeist auf. Auf Chlorcalcium wirkt es gar nicht ein. Die Schwefelsäure löst es unter Wärmeentbindung auf; destillirt man das Gemenge, so erhält man kein besonderes Produkt. Es scheint nach Liebig sich eine eigenthümliche saure Verbindung zu bilden, wenn man die Schwefelsäure also auf das Aceton einwirken läßt.

Das mit Chlorkalk destillirte Aceton liefert ein besonders Produkt, welches weiter unten als Chloroform näher betrachtet werden soll. Leitet man trocknes Chlorgas in Brenzessiggeist, so erwärmt sich die Flüssigkeit, giebt viel Salzsäure und färbt sich gelblich grün oder gelb. Bald aber wird diese Reaction schwächer, und würde zuletzt gänzlich aufhören, wenn man die Flüssigkeit, so lange man noch Chlor hineinströmen läßt, nicht nach und nach fast bis zum Sieden erhitzte.

Mit konzentrirter Schwefelsäure gemengt, sondert sich aus dieser Flüssigkeit ein ölartiges Produkt ab, welches man dekantirt und über etwas Aetzkalk rectifizirt. Die neu erhaltene Substanz ist ölig, ambrafärbig, schwerer als Wasser, in welchem es sich nicht auflöst, und besitzt einen ganz eigenthümlichen durchdringenden Geruch. Es hat ein spez. Gewicht von 1,33 und seine Mischung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

C^6	=	229,56	23,9
H^4	=	25,00	3,1
Ch^2	=	442,64	55,6
O	=	100,00	12,4
		797,20	100,0

Durch Kochen mit Salpetersäure oder Salzsäure erhielt Chenevix aus dem Aceton besondere Produkte, welche bisher noch nicht näher untersucht worden sind.

Bisher machte man vom Aceton noch keine Anwendung.

Cadets Liquor.

3010. Der rauchende Liquor von Cadet ist ein Produkt, welches man durch Destillation eines Gemenges von arsenichter Säure und essigsaurem Kali erhält. Man mengt zu dem Endzweck gleiche Theile von beiden und destillirt sie aus einer mit einem Vorstoß versehenen Retorte in eine mit Eis umgebene Vorlage. Diese muß mit einer Röhre versehen seyn, welche die gleichzeitig sich entwickelnden Gase in einen gut ziehendem Schornstein ableitet. Alle Fugen müssen sorgfältig lutirt werden, und man muß sich aufs Sorgfältigste gegen die Gase oder Dämpfe zu verwahren suchen, welche während der Operation sich entbinden.

Noch etwas unterhalb der Rothglühhitze reagiren beide Körper auf einander und liefern sehr dicke Dämpfe, die wieder verschwinden, so bald der Sauerstoff der im Apparat befindlichen Luft absorbirt worden.

Man erhält im Recipienten Wasser, ein schweres Oel und fein zertheiltes Arsenik. In der Retorte bleibt kohlen-

saures Kali und metallisches Arsenik. Die während der ganzen Operation sich entbindenden Gase sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Arsenikwasserstoff, Kohlenwasserstoff.

Man schüttet die erhaltene Flüssigkeit in einen Trichter, und läßt das sich zu Boden setzende schwere Oel abfließen, so daß es vom Wasser getrennt wird, und nun für sich allein aus einer Glasretorte destillirt werden kann. Nach dieser Destillation, welche sehr vorsichtig geschehen muß, bleibt das Arsenik in der Retorte zurück. Das erhaltene Destillationsprodukt enthält Wasser, welches man durch Behandlung desselben mit Chlorcalcium davon entfernt.

Der Cadet'sche Liquor ist farblos, riecht höchst widrig, und dieser Geruch setzt sich sehr fest an alle Stoffe. Die aus der Flüssigkeit sich entwickelnden Dämpfe sind sehr giftig und wirken äußerst verderblich auf die thierische Oekonomie. Wenn man bei der Bereitung dieses Produktes etwas davon einathmet, was kaum vermieden werden kann, so erregt dieß anhaltende Schmerzen im Unterleibe. An der Luft steigen dicke Dämpfe aus dieser Flüssigkeit auf, und wenn man einige Tropfen davon auf den Boden oder auf Papier fallen läßt, so entzünden sie sich. Bewahrt man sie in einer schlecht verkorkten Flasche auf, so krystallisirt sie nach einiger Zeit. An der Luft, wenn diese langsam auf sie einwirken kann, verwandelt sie sich nach und nach in Essigsäure und arsenichte Säure. Chlorgas entzündet sie auf der Stelle. Mit einer Chlorauflösung zusammengebracht, verwandelt sie sich in arsenichte Säure, Salzsäure und Essigsäure.

Dieser Liquor scheint meinen Untersuchungen zufolge, zu enthalten in 100 Th.: Kohlenstoff 24,5, Wasserstoff 5,6, Arsenik 69,0, welche Mischung der Formel $C^8 H^{12} As$ entsprechen würde. Ich betrachte jedoch diese Analyse nicht als entscheidend, weil es sehr schwierig ist, sich vollkommen reine Stoffe zu verschaffen.

Milchsäure.

Syn. Lat. Acidum lacticum. Franz. Acide lactique.

Scheele, Opusc. II., 101. — Bouillon-Lagrange, Gehlen allgem. J. d. Chem. IV., 560. — Fourcroy et Vauquelin, desselben

Journ. f. Chem. u. Physik II, 622. Berzelius Schweigg. J. X, 145. u. dessen Lehrbuch IV, 576. — Braconnot, Ann. de Ch. LXXXVI, 84 et Ann. de Ch. et de Ph. L, 376. A. Vogel, Schweigg. J. XX, 425. — Corriol, Journ. de Pharm. XIX, 155 u. 373. — J. Gay-Lussac und Pelouze Ann. d. Ch. LII, 410.

3011. Die Milchsäure, welche Scheele in der Molke entdeckt und später Berzelius auch im Muskelfleisch, im Blut und andern thierischen Flüssigkeiten gefunden hatte, wurde von vielen Chemikern für Essigsäure gehalten, welche durch die Mitanwesenheit einer fixen organischen Substanz eine Veränderung erlitten haben sollte. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, erhitzte Berzelius die Milchsäure bis zur dunkeln Rothglut, um die fremdartigen Stoffe zu zerstören, die beigemengt seyn sollten, während er nun gleichzeitig einen Strom Ammoniakgas darüber hinleitete. Er erhielt jedoch kein essigsaures Ammoniak. Dieses Experiment bewies unwiderleglich, daß die Milchsäure keine schon gebildete Essigsäure enthält, und daß sie sonach kaum aus einer Verbindung dieser Säure mit einer fixen Substanz bestehen könne.

Bei der Bereitung der Milchsäure dampfte Scheele die Molke bis auf den achten Theil ihres Volums ein und schied durch Filtriren den noch vorhandenen Käs daraus ab; der in Auflösung befindliche phosphorsaure Kalk wurde durch Aetzkalk gefällt und zuletzt die Säure vom Kalk wieder durch Oxalsäure geschieden, die in hinreichender Menge zugesetzt worden. Die klare Flüssigkeit wurde nun zur Syrupskonsistenz eingedampft und die darin befindliche Säure von einigen mit vorhandenen Salzen durch Auflösen in Alkohol gereinigt.

Berzelius erhielt die Milchsäure erst ganz rein, wenn er die nach Scheele's Angabe dargestellte und in konzentrirtem Alkohol aufgelöste Säure mit einer alkoholischen Auflösung von Weinsteinsäure so lange versetzte, bis sich kein Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali mehr zeigte. Diese Mischung blieb dann an einem kühlen Ort ein bis zwei Tage lang stehen, bis sich alles abgesetzt hatte. Der

Alkohol wurde hierauf abgedunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen, und der Auflösung so viel fein zerriebenes kohlensaures Blei zugesetzt, als sie davon auflösen konnte. Das erhaltene Bleisalz wurde dann mit thierischer Kohle behandelt und hierauf durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nachdem das im Ueberschuß vorhandene Schwefelwasserstoffgas wieder verjagt worden, fügte Berzelius frisch bereitetes, noch feuchtes Zinnoxydulhydrat hinzu und rührte das Gemenge von Zeit zu Zeit um. Nach einigen Tagen sammelt man das gefällte basisch milchsaure Zinnoxydul, behandelt es durch Schwefelwasserstoff und erhält so die reine Milchsäure. Ein beträchtlicher Theil dieser Säure bleibt jedoch in der Auflösung verbunden mit Zinnoxyd, welches sich durch Einwirkung der Luft bildete.

Braconnot hat diese Säure auch in vielen sauer gewordenen organischen Flüssigkeiten gefunden und nannte sie Nancysäure*) (Acide nancéique). Sie bildet sich durch saure Gährung in einem Gemenge von Wasser und Reismehl, in dem Runkelrübensafte, in der Brühe gekochter Bohnen, in einem Gemenge von Weitzenmehl und Wasser und endlich, wie es scheint, unter vielen andern Umständen. Braconnot fand sie ferner in der Lohbrühe, die sich während dem Gerben erzeugt. Thomson schlug vor, ihr den auf ihre Bildung sich beziehenden Namen zymische**) Säure zu geben.

Soll diese Säure aus Flüssigkeiten dargestellt werden, welche nur organische Substanzen enthalten, so koncentrirt Braconnot dieselben bei gelinder Wärme und zuletzt im Marienbade bis die Substanz sehr zähflüssig erscheint.

Auf diese Weise verflüchtigt man fast alle Essigsäure. Man gießt nun Wasser auf den Rückstand und sättigt die Säure durch kohlensaures Zink, filtrirt nun, dampft die Flüssigkeit ab und erhält beim Erkalten derselben Krystalle von

---

*) Von Nancy dem Wohnorte Braconnots!

**) Von dem griechischen Wort ζυμη, Ferment.

A. d. E.

milchsaurem Zink, welche man durch Umkrystallisiren reinigt. Man fällt nun das Zinksalz durch Baryt und den Baryt wiederum durch eine hinreichende Menge Schwefelsäure. Es bleibt so zuletzt reine Milchsäure übrig.

Zuweilen hat man Flüssigkeiten, in welchen die Säure als milchsaures Salz vorhanden ist, wie z. B. in der Lohbrühe, in der der gröste Theil der festen aufgelösten Stoffe aus milchsaurem Kalk und Magnesia besteht. Man klärt in diesem Falle, die Lohbrühe mit Eiweiß, konzentrirt sie dann bis zur Syrupskonsistenz und erhält beim Erkalten die genannten Salze krystallisirt. Man reinigt sie durch wiederholtes Auflösen in wenig warmen Wassers und preßt sie dann in einem Leinentuch aus, nachdem sie wieder erstarrt sind. Um die Reinigung zu vollenden, zerrührt man Thonerdehydrat in ihrer Auflösung und mengt sie mit thierischer Kohle; hierauf kocht man die Flüssigkeit und filtrirt noch heiß. Die milchsaure Magnesia wird durch Kalkhydrat und der erhaltene milchsaure Kalk durch Oxalsäure zersetzt, so daß zuletzt die Milchsäure frei zurückbleibt.

Corriol fand jüngst, daß eine Infusion von Brechnüssen (Nux vomica), die einige Tage der Gährung überlassen worden, milchsauren Kalk absetzt, den man nur nach und nach mit Wasser und Alkohol behandeln darf, um ihn vollkommen weiß zu erhalten. Nach Corriol beträgt dieses Salz 2 bis 3 Prozente vom Gewicht der Brechnüsse; außerdem fand derselbe Chemiker auch milchsaure Magnesia in denselben. Beide Salze ließen sich äusserst leicht reinigen und lieferten eine Säure, welche bei der Sublimation ganz weiße und blättrige Krystalle gab, welche Eigenschaft, nach Corriols spätern Beobachtungen überhaupt der Milchsäure eigenthümlich ist.

3012. Braconnot hatte sorgfältig die Behandlung des Runkelrübensaftes studirt und Pelouze u. J. Gay-Lussac, denen wir die folgenden Thatsachen entnehmen, haben sich ebenfalls seiner Methode bedient. Man läßt den Runkelrübensaft in einer geheitzten Kammer ruhig stehen, deren Temperatur man beständig zwischen 25 und 30° zu erhalten sucht. Nach einigen Tagen tritt eine starke Gährung

in der ganzen Masse ein, wobei sich viel Wasserstoff mit Kohlenwasserstoff gemengt entbindet. Sobald der Saft seine erste Leichtflüssigkeit wieder erhalten hat und die Gährung beendigt ist, was jedoch gewöhnlich erst nach Verlauf von zwei Monaten der Fall ist, dampft man die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke ab. Nun krystallisirt aus derselben, nach Braconnot's Beobachtung, viel Mannazucker, der, nachdem er mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und ausgedrückt worden, äußerst rein ist. Die Flüssigkeit enthält ausserdem auch Traubenzucker. Man behandelt nun die abgedunstete Masse durch Alkohol, der die Milchsäure auflöst und mehrere andere Stoffe niederschlägt, die noch nicht näher untersucht worden sind; die alkoholische Auflösung wird nun wieder mit Wasser versetzt, wodurch ein neuer Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird durch kohlensaures Zink gesättigt, welches ebenfalls wieder einen Niederschlag und zwar einen noch weit stärkern erzeugt, als die vorigen waren. Die Flüssigkeit wird hierauf konzentrirt und man erhält daraus beim Erkalten krystallisirtes milchsaures Zink; man sammelt die Krystalle und erwärmt sie mit Wasser, dem man etwas thierische, zuvor mit Salzsäure behandelte Kohle zusetzt. Hierauf filtrirt man die siedendheiße Auflösung, aus welcher das milchsaure Zink in vollkommen weißen Krystallen beim Erkalten anschießt. Diese Krystalle wäscht man nachher mit kochendem Alkohol, in welchem sie unauflöslich sind.

Indem man sie hierauf zuerst mit Aetzbaryt und dann mit Schwefelsäure behandelt, erhält man die reine Milchsäure daraus, die man mit Hilfe der Luftpumpe konzentrirt. Endlich schüttelt man sie noch mit Schwefeläther, der sie auflöst, um daraus noch Spuren einer flockigen Substanz abzuscheiden, welche ungelöst zurückbleibt. Die so dargestellte Säure ist farblos; sollte dieß aber nicht der Fall seyn, was nur dann statt findet, wenn man milchsaures Zink von der letzten Krystallisation genommen hat, so verwandelt man es in milchsauren Kalk, den man mit Wasser und gereinigter thierischer Kohle kocht. Das Salz, was aus diesen Auflösungen beim Erkalten krystallisirt, wird in kochenden Alkohol aufgelöst, dann wieder in Wasser aufgenom-

men und durch Oxalsäure zersetzt. Die auf solche Weise gewonnene Säure ist stets weiß und rein, und hält den Vergleich mit der sublimirten aus.

3013. Die gehörig bereitete Milchsäure ist farblos, geruchlos und hat einen ätzendsauren Geschmack, der durch Zusatz von Wasser sehr schnell gemildert wird. In Wasser und Alkohol löst sie sich in allen Verhältnissen, im Aether dagegen nur in geringer Menge auf. Wird die wäßrige Auflösung bei 100° so lange abgedunstet, bis sie nichts weiter verliert, so hinterläßt sie eine syrupartige sehr zerfließliche Masse. Konzentrit man sie aber unter dem Rezipienten der Luftpumpe, so stellt sie sich als eine farblose Flüssigkeit von Syrupkonsistenz dar, deren spezif. Gewicht bei 20,5° gleich 1,215 ist.

Wird sie mit konzentrirter Salpetersäure gekocht, so verwandelt sie sich in Sauerkleesäure. Zwei Tropfen dieser Säure in siedend heiße Milch gebracht, machen diese auf der Stelle gerinnen; dagegen verändert ein größeres Quantum Milchsäure die kalte Milch nicht.

Auch das Eiweiß macht sie gerinnen, selbst wenn nur sehr kleine Mengen denselben zugesetzt werden. Der phosphorsaure Kalk der Knochen wird schnell davon aufgelöst, weshalb es Berzelius für sehr wahrscheinlich erachtet, daß diese Säure den phosphorsauren Kalk der Milch aufgelöst enthält.

Kocht man eine Auflösung von essigsaurem Kali mit Milchsäure, so entbindet sich Essigsäure. Gießt man sie in eine konzentrirte kalte Auflösung von essigsaurer Magnesia, so entsteht in kurzer Zeit ein weißer körniger Niederschlag von milchsaurer Magnesia, während die darüber stehende Flüssigkeit stark nach Essig riecht. Es ist dieß ein sehr charakteristisches Kennzeichen. Auch das essigsaure Zink wird gefällt, und in milchsaures Zink verwandelt, wenn man in eine konzentrirte Auflösung desselben Milchsäure gießt. Dagegen wird das milchsaure Silber durch essigsaures Kali zersetzt, und es setzt sich essigsaures Silber in reichlicher Menge zu Boden.

Kalk-Baryt und Strontianwasser wird durch Milchsäure nicht getrübt. Unter allen Eigenschaften der Milchsäure aber ist die Fähigkeit, sich sublimiren zu lassen, die am meisten bemerkenswerthe, denn hieran allein läßt sie sich schon erkennen. Erhitzt man die syrupartige Säure, so wird sie sehr flüssig, färbt sich, liefert brennbares Gas, Essig, einen Kohlenrückstand und sehr viel weiße feste krystallisirte Milchsäure, die sauer und bitter zugleich schmeckt.

Diese Säure wird dann zwischen feinem Fließpapier ausgedrückt und dadurch eine riechende sie begleitende Substanz von ihr gesondert. In diesem Zustand löst sie sich in ziemlicher Menge in kochendem Alkohol auf, und krystallisirt daraus beim Erkalten in geschobenen vierseitigen ganz weißen Tafeln wieder. Nach Corriol löst sie sich auch im Schwefeläther auf, und krystallisirt daraus wieder. Diese Krystalle riechen nicht, schmecken sauer, aber viel schwächer als die liquide Milchsäure, welche ohne Zweifel von ihrer geringen Löslichkeit herrührt; sie schmelzen bei 107°, und die geschmolzene Masse kocht erst bei 252°, indem sie weiße, zum Husten reitzende Dämpfe verbreitet. Diese Dämpfe entzünden sich auch und brennen mit blauer Flamme. Wird die Sublimation sorgfältig geleitet, so geht alle Säure unverändert über und es bleibt durchaus kein Rückstand.

Schmelzt man diese Säure etwas schnell in einer Glasröhre und schüttelt diese etwas, um die Krystallisation zu stören, so schießt die Säure dennoch in ziemlich deutlichen Krystallen an. Diese lösen sich sehr langsam im Wasser auf und können nicht wieder sich aus der Auflösung erzeugen, selbst wenn man diese im luftleeren Raum konzentrirt. Die Flüssigkeit bleibt klar, wird dick und hat dann das Ansehen der auf gewöhnliche Weise konzentrirten Milchsäure.

3014. Nach Pelouze und J. Gay-Lussac wäre die krystallisirte Milchsäure wasserfrei und enthielte:

C^{12}	=	459,12	50,50
H^{8}	=	50,00	5,60
O^{4}	=	400,00	43,90
		909,12	100,00

Diese Chemiker haben ferner gefunden, daß die Milchsäure in den trocknen milchsauren Salzen noch zwei Atome Wasser zurückhält, und dann entspricht die Formel $C^{12}H^8O^4 + H^2O$ ihrer Zusammensetzung, und in 100 Th. sind 44,90 Kohlenstoff, 6,11 Wasserstoff und 48,95 Sauerstoff enthalten.

In diesem wasserhaltigen Zustande ist sie mit dem Rohrzucker isomerisch. Die syrupartige Milchsäure dagegen enthält vier Atome Wasser und ihre Formel ist dann $C^{12}H^8O^4 + H^4O^2$ oder in 100 Th. enthält sie 40,48 Kohlenstoff, 6,62 Wasserstoff und 52,90 Sauerstoff. Daraus folgt nun, daß die syrupartige Säure ein Atom Wasser verliert, wenn sie sich mit Basen verbindet, während dagegen die sub..mirte Säure ein Atom Wasser bei der Salzbildung aufnimmt. Noch war es nicht möglich, ein milchsaures Salz durch Austrocknen ganz wasserfrei zu machen, denn immer noch enthalten diese Salze 2 Atome Wasser, die man ihnen nicht entziehen kann, ohne daß sie sich gänzlich zersetzen. Das milchsaure Zink zum Beispiel, welches am besten noch der Einwirkung der Wärme widersteht, verlor bis zu 245° erhitzt, nicht mehr Wasser als es schon bei 120° abgegeben hatte. Erst bei 250° entläßt es wieder Wasser, allein dann beginnt auch zugleich, indem es sich schwärzt, eine Zersetzung. Auch durch Austrocknen im luftleeren Raume erzielte man in dieser Hinsicht kein besseres Resultat, denn die milchsauren Salze verloren auf solche Weise ebenfalls nicht mehr Wasser, als wenn sie über dem Feuer unmittelbar ausgetrocknet wurden.

3015. **Milchsaure Salze oder Lactate.** Die neutralen milchsauren Salze sind alle auflöslich und viele derselben unkrystallisirbar.

Das milchsaure Kali und Natron deliquesziert und löst sich in Alkohol auf. Beide lassen sich in krystallinischen Massen darstellen. Das milchsaure Ammoniak ist ebenfalls zerfließlich. Der milchsaure Baryt und Kalk haben ein gummiähnliches Ansehen und deliquesziren nicht. Die Lactate von Thonerde, Eisenoxyd und Kupferoxyd sind gleichfalls unkrystallisirbar. Wir beschreiben hier einige milchsaure Salze ausführlicher.

Milchsaurer Kalk. Er ist weiß und braucht 21 Th. Wasser von 19° C. zu seiner Auflösung; im kochenden Wasser ist er sehr leicht löslich, beim Erkalten der Lösung aber setzt sich ein großer Theil wieder ab, entweder in Blumenkohl ähnlichen Massen, oder in sehr kurzen weißen konzentrisch krystallisirten Nadeln. Zuweilen krystallisirt dieses Salz ganz verworren und gleicht dann dem Traubenzucker. Er enthält 19,5 Proz. oder 6 Atome Krystallwasser. Heißer Alkohol löst ziemlich viel davon auf. In der Hitze kommt er zuerst in den wäßrigen und dann in den feurigen Fluß, und zersetzt sich endlich wie andere organische Salze. Es enthält dieses Salz:

ausgetrocknet.			krystallisirt.		
1 At. Milchsäure	909,12	oder 66,99	1 At. Milchsäure	909,12	46,8
1 At. Kalk	356,00	25,84	1 At. Kalk	356,00	18,3
2 At. Wasser	112,50	8,17	12 At. Wasser	675,00	34,9
	1377,62	100,0		1940,12	100,0

Dem krystallisirten Salz lassen sich wieder 10 Atome Wasser entziehen.

Milchsaure Magnesia. Wird die Auflösung derselben bei gelinder Wärme konzentrirt, so bildet sie beim Erkalten körnige, im Sonnenlichte stark glänzende Krystalle. Gießt man Ammoniak zu aufgelöster milchsaurer Magnesia, so wird diese zum Theil zersetzt, der andere Antheil aber bildet mit diesem Alkali ein in nadelförmigen Säulen krystallisirendes Doppelsalz, welches an der Luft unverändert bleibt. Die milchsaure Magnesia enthält Krystallisationswasser und verwittert an der Luft etwas. Von Wasser bei 19°C. erfordert es 25 Theile zur Auflösung. Man stellt es leicht durch doppelte Wahlverwandtschaft dar. Es besteht aus:

1 At. Milchsäure	909,12	56,20
1 At. Magnesia	258,35	15,97
8 At. Wasser	450,00	27,83
	1617,47	100,0

3016. Milchsaures Mangan. Es krystallisirt eben so leicht wie das milchsaure Kupfer, und zwar nach

Braconnot in vierseitigen zweiflächig zugeschärften Prismen, an denen zwei Flächen vorherrschend breiter sind, als die beiden andern. Die Farbe dieses Salzes ist entweder weiß oder blaß rosenroth; an der Luft wittert es aus. Es besteht aus:

1 At. Milchsäure	909,12	oder	47,19
1 At. Manganoxydul	445,00		23,61
10 At. Wasser	562,50		29,20
	1916,62		100,00

Milchsaures Eisenoxydul. Die Milchsäure greift die Eisenfeile sehr lebhaft an; dabei entwickelt sich Wasserstoff, und es bildet sich milchsaures Eisenoxydul, das in feinen vierseitigen, wenig löslichen sehr weißen Nadeln sich absetzt. An der Luft bleibt dieses Salz eine Zeit lang unverändert, und ohne sich höher zu oxydiren, allein die wäßrige Auflösung desselben verwandelt sich bald in ein Oxydsalz, wie dieß bei den übrigen Eisenoxydulsalzen der Fall ist. Es enthält 8 Atome Krystallwasser, und kann durchaus trocken wieder 6 Atome oder 19,2 Prozente davon verlieren.

Milchsaures Eisenoxyd. Es ist braun und zerfließlich.

Milchsaures Zinkoxyd ist ein weißes in kaltem Wasser wenig lösliches Salz. Es löst sich leichter in kochendem Wasser auf und krystallisirt in vierseitigen Prismen, mit schief aufgesetzten Abstumpfungsflächen. Es enthält

1 At. Milchsäure	= 909,12	oder	59,62	100
1 At. Zinkoxyd	= 503,23		33,00	
2 At. Wasser	= 112,50		7,38	
1 At. ausgetrocknetes Salz	1524,85		81,90	100
6 At. Wasser	337,50		18,10	
1 At. krystallis. milchs. Zink	1862,35			

Milchsaures Kobaltoxyd. Es ist rosenfarb, in krystallinischen Körnern und wenig im Wasser löslich. Sein Wassergehalt beträgt 8 Atome, jedoch kann es hiervon 6 Atome oder 18,6 Prozente durch Austrocknen verlieren, und färbt sich dann dunkler und schöner.

Milchsaures Nickeloxyd. Es ist auflöslicher als das vorige, apfelgrün von Farbe, und krystallisirt so verworren, daß man seine Form noch nicht genau hat bestimmen können.

3017. Milchsaures Kupfer. Dieses Salz ist sehr schön blau, krystallisirt sehr leicht in vierseitigen Säulen, und verliert durch Auswittern 3 Atome Krystallwasser. Im Alkohol ist es unlöslich. Bringt man Milchsäure mit Kupferoxydul zusammen, so bildet sich milchsaures Kupferoxydul, und metallisches Kupfer scheidet sich aus. Es enthält

1 At. Milchsäure	909,12	59,9	
1 At. Kupferoxyd	495,69	32,6	100
2 At. Wasser	112,50	7,5	
ausgetr. milchs. Kupferoxyd	1517,31	87,1	
4 At. Wasser	225,00	12,9	100
	1742,31		

Milchsaures Blei. Das neutrale Salz krystallisirt aus der bis zur Syrupsdicke konzentrirten Auflösung in kleinen glänzenden luftbeständigen Körnern. Es ist im Alkohol auflöslich und aus dieser Auflösung wird durch Ammoniakzusatz oder durch Digeriren mit Bleioxyd ein basisches wenig lösliches Salz gefällt.

Dieses basische Salz ist im Alkohol gar nicht, im kalten Wasser wenig, im kochenden Wasser aber sehr leichtlöslich, aus welchem letztern es aber beim Erkalten als hellgelbes Pulver großentheils wieder herausfällt. Es brennt wie Zunder, schmeckt sehr adstringirend, reagirt alkalisch auf die Pflanzenfarben und seine Auflösung wird durch die Kohlensäure der Luft getrübt.

Milchsaures Chromoxydul ist ein unkrystallisirbares Salz.

3018. Milchsaures Quecksilber. Das Oxydulsalz ist zerfließlich, der Alkohol löst es auf, und zersetzt es allmählig, indem er Aethergeruch annimmt, während sich zugleich kohlensaures Blei niederschlägt. Das milchsaure Quecksilberoxyd dagegen ist roth, deliquescirt ebenfalls und kann

als krystallinisches Pulver dargestellt werden, obschon nicht ohne Schwierigkeiten, wegen seiner großen Löslichkeit.

3019. Milchsaures Silber. Ist dieses Salz nicht ganz rein, so trocknet es zur durchscheinenden, weichen Masse ein, die grünlichgelb erscheint, und ein braunes Pulver absetzt, wenn sie wieder in Wasser aufgelöst wird. Ist es aber rein, so krystallisirt es in sehr feinen und langen ganz weißen Nadeln. Im Wasser ist es leicht löslich und dem Lichte ausgesetzt, zersetzt es sich.

3020. Milchsaures Ammoniak krystallisirt nicht. Einen Monat lang im trocknen luftleeren Raum aufbewahrt, hatte es die Konsistenz eines dicken Syrups.

Benzoesäure.

Synon. Benzoeblumen. Benzoesalz. Lat. Acidum benzoicum, flores benzoës. Franz. Acide benzoique.

Scheele, Opuscula II, 23. und Crell Neue Entd. III. 98. Lichtenstein, Crell N. Entd. IV, 9. — Hermbstädt, Crell Annalen 1785. II, 303. — Trommsdorff. ebendas. 1790. II, 203. Giese, Scherer J. VIII, 170 u. 259. — Fourcroy und Vauquelin, ebendas. II, 432. — Bucholz, Gehlen Journ. f. Chem. u. Phys. IX, 340. — Hisinger, Scherer Ann. II, 37. — Berzelius, Gehlen N. allg. Journ. d. Chem. II, 277. — Lekanu und Serbat, Trommsdorff neues Journ. d. Pharm. VII, 2, 98. — Stoltze, Berl. Jahrb. d. Pharm. XXV. 1, 75. — Robiquet und Boutron Charlard, Ann. de Chem. et de Phys. XLIV, 352. und Fechner Rep. d. org. Ch. II, 124. — Liebig und Wöhler Poggend. Ann. XXVI, 325. oder Ann. der Pharm. III, 249. — Mitscherlich, Poggend. Ann. XXIX, 231. — Peligot, Erdmann und Schweigger-Seidel Journ. III, 16.

3021. Die Geschichte der Benzoesäure bot den Chemikern vor einigen Jahren noch wenig Interesse dar, allein gegenwärtig verhält sich dieß anders. Aus ihrer Dunkelheit hervorgezogen, wurde diese Säure der Gegenstand äußerst glücklicher Untersuchungen, die zur Entdeckung von Gesetzen führten, welche ohne Zweifel später eine sehr allgemeine Anwendung finden werden. Betrachtet man zugleich, daß die Benzoesäure bei vielen Reactionen sich bildet, und daß sie

aber auch in vielen organischen Substanzen schon als fertiges Produkt sich vorfindet, so ist leicht begreiflich, daß das Studium dieser Säure äußerst wichtig für den Chemiker seyn muß.

Die Benzoesäure scheint nicht allein im Benzoeharz von dem sie ihren Namen hat, und woraus man sie gewöhnlich bereitet, sondern auch in andern Harzen oder Balsamen schon gebildet zu existiren. Man will sie auch in der Vanille, dem Steinklee (melilotus offic.), den Tonkobohnen und in dem Castoreum gefunden haben, doch wäre zu wünschen, daß diese Beobachtungen erst noch durch wiederholte Versuche bestätigt würden. Dagegen ist es ausgemacht, daß diese Säure aus verschiedenen organischen Verbindungen dargestellt werden kann.

Man braucht nur z. B. die von Liebig im Harn grasfressender Säugethiere aufgefundene eigenthümliche Säure, die er Hippursäure nannte, so stark zu erhitzen, daß sie sich sublimirt, so erhält man daraus Benzoesäure und benzoesauren Kalk. Die Hippursäure kann sich auch unter dem Einflusse der Säuren und Alkalien in Benzoesäure verwandeln.

Benzoesäure erhält man ferner durch Zersetzung des Amygdalins mittelst Salpetersäure.

Die starken Säuren erzeugen Benzoesäure und Ammoniaksalze und die Alkalien liefern benzoesaure Salze und Ammoniak, indem sie auf das Benzamid einwirken.

Endlich, und dieß verdient am meisten Beachtung, kann sich das ätherische Bittermandelöl durch die oxydirende Wirkung der Luft oder eines andern sauerstoffhaltigen Körpers in Benzoesäure verwandeln. Die Einwirkung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird noch beschleunigt durch Mitwirkung des direkten Sonnenlichts. Die Umwandlung ist vollkommen und liefert hydratische Benzoesäure, welche gerade so viel Wasser enthält, als die sublimirte zurückhält. Die Gegenwart einer Basis begünstigt die Verwandlung der Bittermandelessenz in Benzoesäure ungemein, und wenn man sie mit einem wasserhaltigen Alkali unter Ausschluß der

Luft erhitzt, so wird das Hydratwasser zersetzt, und tritt seinen Sauerstoff ab, während sich reiner Wasserstoff entbindet.

Da die Erklärung dieser Thatsachen die Kenntniß der Zusammensetzung der Bittermandelessenz, so wie die der Benzoesäure voraussetzt, so werden wir erst weiter unten wieder darauf zurückkommen.

3022. Die Benzoesäure lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

wasserfreie Säure.			Sublimirte Säure.		
28 At. Kohlenstoff	1071, 28	74, 7	28 At. Kohlenstoff	1071,28	69,25
10 At. Wasserstoff	62, 50	4, 3	12 At. Wasserstoff	75,00	4,86
3 At. Sauerstoff	300, 00	21, 0	4 At. Sauerstoff	400,00	25,89
	1433,78	100,0		1546,28	100,0

Die reine Benzoesäure ist geruch- und farblos; sie schmeckt sauer und eigenthümlich erwärmend. Bei 120° schmelzt und bei 245° kocht sie. Schon bei mäßigem Feuer verflüchtigt sie sich, wenn sie einem Luftzuge ausgesetzt wird; selbst bei gewöhnlicher Temperatur bildet sie Dämpfe. Wird sie sublimirt, so giebt sie lange prismatische seidenglänzende Nadeln.

Die Dichtigkeit ihres Dampfes beträgt ungefähr 4,27 nach meinen und Mitscherlichs Versuchen. Der Berechnung nach würde sie 4,2602 seyn, wenn man annimmt, daß die Säure zusammengesetzt ist aus

7 Vol. Kohlenstoff	2,9512
3 Vol. Wasserstoff	0,2064
1 Vol. Sauerstoff	1,1026
	4,2602

Das Wasser löst bei 100° $\frac{1}{12}$, bei gewöhnlicher Temperatur nur $\frac{1}{200}$ seines Gewichts auf. Die konzentrirte Auflösung setzt beim Erkalten nadelförmige Krystalle ab. Im Alkohol ist diese Säure viel auflöslicher; auch das Terpentinöl löst sie in der Kälte, besonders leicht aber in der Wärme auf; wird die bei 100° gesättigte Auflösung allmählig bis auf 10° abgekühlt, so erstarrt sie zur festen Masse. Diese Säure löst sich ferner unverändert in Salpetersäure und Schwefelsäure auf; von Chlor wird sie ebenfalls nicht angegriffen.

3023. Die Benzoesäure wird aus Benzoeharz bereitet, indem man dieses gröblich zerstößt, und in einer Schüssel einer gelinden Hitze aussetzt. Ueber die Schüssel wird eine lange kegelförmige oben offene Tüte aus Pappdeckel gestürzt. Gewöhnlich verklebt man die Fugen am Rande der Schüssel, wo die Tüte diese berührt, mit geleimten Papierstreifen, um das Entweichen der Säure zu verhindern. Die Benzoesäure verflüchtigt und verdichtet sich in äußerst zarten Nadeln an den innern Wänden der Tüte. Von Zeit zu Zeit hebt man diese ab, um die Krystalle herauszunehmen. Soll die Operation gelingen, so muß man sehr mäßig feuern; steigen keine weißen Dämpfe mehr auf, so ist dieselbe beendigt. Die also dargestellte Säure riecht sehr stark und angenehm nach Benzoeharz. Dieser Geruch rührt von einer öligen, flüchtigen Substanz her, die der Säure zugleich einen scharfen Geschmack ertheilt, der um so stärker hervortritt, je schlechter das Feuer dirigirt worden ist. Die Dämpfe dieses Oels verbreiten sich in der Luft, wenn Benzoesäure durch Sublimation bereitet wird, und reitzen die Lunge zum Husten. Beim medizinischen Gebrauch darf man diesen Oelgehalt der Benzoesäure nicht unbeachtet lassen.

Will man die Benzoesäure von allen anhängenden Unreinigkeiten befreien, so muß sie mit konzentrirter Salpetersäure gekocht werden, oder man giebt sie in Wasser und läßt einen Strom Chlorgas durchstreichen; hierauf wird sie in einem Glaskolben bei gelinder Hitze sublimirt.

Die wohlfeilste Bereitungsart der Benzoesäure aus Benzoeharz ist folgende: man kocht das pulverisirte Harz mit Wasser und Kalk aus; dadurch bildet sich auflöslicher benzoesaurer Kalk und eine aus Harz und Kalk bestehende unlösliche Verbindung. Man filtrirt hierauf die Flüssigkeit und fällt dann die Benzoesäure durch Salzsäure.

Am meisten Benzoesäure wird nach Stolze gewonnen, wenn man 1 Th. Benzoepulver in 3 Th. Alkohol auflöst, und die Auflösung genau mit kohlensaurem Natron sättigt, welches in einem Gemenge von 8 Th. Wasser und 3 Th. Alkohol aufgelöst ist; man giebt nun noch 2 Theile Wasser hinzu und destillirt den Alkohol ab. Die rückständige wäßrige

Flüssigkeit wird abgegossen und hinterläßt einen harzigen Rückstand; dieser wird nun durch reines Wasser vollends ausgewaschen und die erhaltene Flüssigkeit durch Schwefelsäure gefällt. Man erhält so 18 Prozente Benzoesäure aus dem Harze, während man durch trockne Destillation nur ungefähr 13 Proz. gewinnt.

3024. Die Benzoesäure wird auch aus dem Harne grasfressender Säugethiere, z. B. der Ochsen, Pferde, Elephanten ꝛc. gewonnen, indem man diesen abdampft, die Hippursäure durch Salzsäure fällt, und das erhaltene Produkt zersetzt, indem man es mit Schwefelsäure erhitzt.

Die aus dem Harn bereitete Benzoesäure hat stets einen eigenthümlichen Harngeruch, während die aus Benzoe dargestellte Säure immer nach diesem Harz riecht. Man kann sie auch durch Chlor oder Salpetersäure reinigen, oder ihren üblen Geruch dadurch etwas verbergen, indem man sie mit ungefähr $\frac{1}{20}$ ihres Gewichtes Benzoepulver destillirt.

Da das ätherische Bittermandelöl sich im Kontakt mit der Luft in Benzoesäure umwandelt, so kann man sogar in in gewissen Fällen diese Eigenschaft benützen, um sich äusserst leicht reine Benzoesäure zu verschaffen.

Die Benzoesäure wird zuweilen, jedoch selten in der Medizin als Reitzmittel angewendet. Als auflösliches benzoesaures Salz kann sie, wie die Bernsteinsäure, bei Analysen zur Scheidung des Mangans vom Eisen gebraucht werden (S. Th. III. §. 1748.); auch zur Trennung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul kann sie auf gleiche Weise angewendet werden.

3025. **Benzoesaure Salze** oder **Benzoate** (Benzoates). In den neutralen benzoesauren Salzen enthält die Basis den dritten Theil des in der Säure befindlichen Sauerstoffs. Die Benzoesäure bildet auch saure und basische Salze, in welchen letzteren sich die relative Anzahl der Säureatome zu der der Basisatome wie 1 : 3 und wie 2 : 3 verhalten.

Im Allgemeinen hat die Benzoesäure nur eine schwache Verwandtschaft zu den Basen; zuweilen wird schon beim Austrocknen ein Theil Säure aus den benzoesauren Salzen verflüchtigt. Setzt man sie einer starken Hitze aus, so

schmelzen die der ersten Abtheilung und liefern eigenthümliche Produkte, welche den aus den essigsauren Salzen, durch gleiche Behandlung, erzeugten Substanzen höchst ähnlich sind, und weiter unten näher betrachtet werden sollen. Gewöhnlich haben die Benzoate ein fettiges Ansehen.

Die Auflösungen von benzoesauren Salzen werden durch andere Säuren zersetzt, und Benzoesäure daraus gefällt; mit den Eisenoxydsalzen geben sie ziegelrothe Niederschläge.

3026. Benzoesaures Kali. Dieses Salz ist zerfließlich und im Wasser so wie in Alkohol löslich, und schmeckt scharf und salzig.

Benzoesaures Natron. Es bildet nadelförmige Krystalle, welche verwittern und im Wasser leicht aber im Alkohol schwer löslich sind. Es schmeckt süßlich stechend.

Benzoesaurer Kalk. Man erhält ihn, indem man Benzoepulver mit sehr fein pulverisirter Kreide digerirt. Es ist im Wasser löslich und krystallisirt in glänzenden Nadeln. Dieses Salz verwittert in trockner Luft und hat einen scharfen und süßlichen Geschmack.

3027. Benzoesaures Manganoxydul. Es krystallisirt in zarten, farblosen und luftbeständigen Nadeln. Zu seiner Auflösung bedarf es 20 Theile kaltes und viel weniger kochendes Wasser. Auch im Alkohol ist es auflöslich.

Benzoesaures Eisen. Das Oxydulsalz bildet verwitterbare Nadeln, welche im Wasser und Alkohol auflöslich sind.

Das Oxydsalz ist unlöslich im Wasser und fällt als röthlich gelbes Pulver aus den Auflösungen und zwar noch viel voluminöser als das durch Ammoniak gefällte Eisenoxyd. Auf die Unauflöslichkeit dieses benzoesauren Salzes gründet sich die Scheidung des Eisenoxydes von mehrern andern Oxyden, wie z. B. vom Mangan-, Nickel- und Zinkoxyd, ja selbst vom Eisenoxydul, welche mit jenem zugleich in Auflösung sich befinden, und durch Zugabe eines auflöslichen ganz neutralen bezoesauren Salzes davon geschieden werden können. Nach Hisinger, welcher diese Scheidungsart zuerst empfahl, wird das benzoesaure Eisenoxyd durch kochendes Wasser zer-

setzt, in ein unlösliches basisches und lösliches saures Salz; man darf daher den Niederschlag nur mit kaltem Wasser waschen. Will man das große Volum des Niederschlags etwas vermindern, so darf man nur Ammoniak darauf gießen, welches ihm dem größten Theil seiner Säure entzieht, und ihn dunkler färbt.

Das saure bezoesaure Eisenoxyd ist löslich und krystallisirt durch Abdampfen.

Benzoesaures Zinn. Dieses Salz ist im Wasser wenig löslich.

Benzoesaures Zink bildet verwitterbare Nadeln, welche im Wasser und in Alkohol auflöslich sind.

Benzoesaures Nickel. Es sind blättrige blaßgrüne Krystalle, welche an der Luft verwittern und im Wasser so wie im Alkohol sich leicht auflösen.

3028. Benzoesaures Spießglanzoxyd. Es bildet weiße, blätterige Krystalle, welche luftbeständig sind, und sich im Wasser und Alkohol auflösen.

Benzoesaures Kupferoxyd. Dieses Salz erscheint in dunkelgrünen Krystallen, welche im Wasser sehr wenig löslich, im Alkohol aber ganz unlöslich sind.

Benzoesaures Blei. Es bildet blättrige, luftbeständige Krystalle, welche im Wasser leicht löslich sind, und auch vom Alkohol noch aufgenommen werden. In der Hitze verlieren sie die Hälfte ihres Wassergehaltes, halten aber dann die andere Hälfte hartnäckig zurück; es schmilzt endlich und zersetzt sich zuletzt bei noch höher gesteigerten Hitzgraden. Das krystallisirte benzoesaure Blei enthält:

1 At. Benzoesäure . . .	1433,78	46,95
1 At. Bleioxyd	1394,60	45,67
4 At. Wasser	225,00	7,38
	3050,38	100,00

Wird das Salz mit Ammoniak zusammengebracht, so verwandelt es sich in Drittel benzoesaures Blei.

3029. Benzoesaures Silber. Man erhält es durch doppelte Wahlverwandtschaft und das also bereitete Salz erscheint krystallinisch, wenn man es in heißem Wasser zerrührt; ja in einer hinreichenden Menge Wassers würde es

sich sogar auflösen. Es bildet längliche glänzende Blättchen, welche kein Wasser enthalten. Im Feuer schmilzt es unter Aufblähen, zersetzt sich und hinterläßt reines Silber. Es besteht aus:

1 At. Benzoesäure . . .	1433,78	49,70
1 At. Silberoxyd	1450.60	50,30
	2884,38	100,00

Benzon.

3030. Destillirt man benzoesauren Kalk, so erzeugt sich nahe beim Rothglühen desselben ein braunes, schweres Oel, welches überdestillirt; als Rückstand bleibt dann kohlensaurer Kalk. Das übergegangene Oel enthält Benzon, Doppelt-Kohlenwasserstoff und Naphtalin.

Um den Doppelt-Kohlenwasserstoff abzuscheiden, erwärmt man das Destillationsprodukt längere Zeit im Wasserbad; der Kohlenwasserstoff, welcher bei 86° kocht, verflüchtigt sich dann. Wird nichts mehr abgeschieden, so setzt man die Destillation über freiem Feuer fort, und erhält dann bald Wasser, und ein minder dunkelfärbiges aber schwereres Oel, als das rohe Destillationsprodukt war, welches wenigstens erst bei 250° kocht. Es ist dieß im Gemenge von Benzon und Naphtalin. Die letztere Substanz kann man zwar nicht vollständig, aber doch wenigstens größtentheils abscheiden, wenn man dieß Oel längere Zeit einer Kälte von 20° aussetzt, das Naphtalin krystallisirt und das Benzon, welches liquid bleibt, läßt sich leicht mittelst eines kleinen gläsernen Stechhebers (Pipette) herausheben.

Das Benzon ist ein nicht sonderlich dickes Oel, welches im reinen Zustand farblos, gewöhnlich aber gelblich erscheint; es riecht brenzlich, aber nicht unangenehm, ist leichter als Wasser und kocht erst bei einer Temperatur, die 250° noch übersteigt, und erfordert hierzu also einen höheren Hitzgrad als die Benzoesäure.

Es widersteht der Einwirkung der Salpetersäure und des Kali's, die Schwefelsäure aber färbt es, selbst in der Kälte, braun und zersetzt es vollständig. Das Chlor bildet mit ihm, selbst im gewöhnlichen Tageslichte, Salzsäure und ein krystallisirtes Produkt.

Das Benzon enthält:

C^{26}	—	994,7	86,5
H^{10}	—	62,5	5,4
O	—	100,0	8,1
		1157,2	100,0

Es leuchtet von selbst ein, daß die Reaction, welche den benzoesauren Kalk in Benzon verwandelt, genau dieselbe ist, welche den essigsauren Kalk in Aceton umwandelt; denn setzt man

$C^{28} H^{10} O^5 + Ca O$ oder benzoesauren Kalk

und zieht davon ab $C^2 \quad O^2 + Ca O$ oder kohlensauren Kalk

so bleibt $C^{26} H^{10} O$ . . . . . oder Benzon.

Die Erzeugung des Naphtalins, welches das Benzon begleitet, ist leicht erklärlich. Nehmen wir z. B. an, daß das der Einwirkung des Kalkes ausgesetzte Benzon den noch übrigen Sauerstoff verliert, indem dieser zur Bildung der Kohlensäure dient, so hat man

$C^{26} H^{10} O$ oder Benzon
$C \quad O$ — Kohlensäure

$C^{25} H^{10}$ oder Naphtalin

Die Bildung des Doppelt-Kohlenwasserstoffs ist nicht minder leicht erklärlich. Da der benzoesaure Kalk Wasser enthält, so ist anzunehmen, daß dieses Wasser bei der Reaction mitwirkt. Man hat demnach

$C^{28} H^{10} O^3 + H^2 O$

welche verlieren $C^4 \quad O^3 \quad O = C^4 O^4$ oder Kohlensäure

es bleibt dann $C^{24} H^{10} + H^2 = C^{24} H^{12}$ oder Doppelt-Kohlenwasserstoff.

Alle diese Thatsachen wurden von Peligot beobachtet. Mitscherlich hat gleichzeitig gefunden, daß durch Destillation der Benzoesäure mit dem drei- oder vierfachen Gewicht gelöschten Kalk's reiner Doppelt-Kohlenwasserstoff *)

*) Mitscherlich nennt diesen Doppeltkohlenwasserstoff Benzin. Es ist eine klare farblose Flüssigkeit von einem eigenthümlichen, angenehmen ätherischen

gebildet wird, was nach dem Vorhererwähnten keiner weitern Erklärung bedarf.

Benzoyl.

3031. Benzoyl nannten Liebig und Wöhler ein noch hypothetisches Radikal, welches ich dem Kohlenoxyd vergleiche, mit dem es in seinen Hauptreactionen viel Aehnlichkeit hat. Es würde bestehen aus

$$C^{28}H^{10}O^{2}$$

Obschon die Existenz eines solchen Radikals noch nicht erwiesen ist, so werden die folgenden Thatsachen doch sehr leicht erklärlich, wenn wir diese Annahme unverändert gelten lassen.

Das reine Benzoyl ist noch nicht dargestellt worden.*) Seine Verbindung mit Wasserstoff existirt in dem ätherischen Oele der bittern Mandel oder des Kirschlorbeers verbunden mit Blausäure, welche darin in constantem Verhältniß vorhanden ist. Man sucht zuerst diese Wasserstoffverbindung sich zu verschaffen, weil mit deren Hülfe alle übrigen Benzoylverbindungen sich darstellen lassen.

Geruche; es hat ein specif. Gewicht von 0,85 und kocht bei 86 Graden. In Eis gestellt wird es fest und bildet eine krystallinische Masse, welche bei 7 Grad wieder liquid wird. In Alkohol und Aether löst es sich leicht, aber im Wasser nur sehr wenig auf. Von konzentrirter Schwefelsäure und andern starken Säuren wird es nicht verändert, und kann selbst mit denselben destillirt werden. Das Benzin besteht aus 92,46 Kohlenstoff und 7,55 Wasserstoff und bildet eigenthümliche Verbindungen, wenn man es mit wasserfreier Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure ꝛc. zusammenbringt. (S. Mitscherlichs Lehrbuch d. Chemie, 2te Aufl. Bd. I. S. 661.)

A u. E.

*) Neuerlichst hat Laurent das Benzoyl wirklich isolirt dargestellt, und zwar aus einer harzigen Substanz, die bei Destillation des Bittermandelöls erhalten wurde. Diese Harzsubstanz zeigte sich nur ein einziges Mal und zwar in der Vorlage, als man bei Rektifikation des Bittermandelöls Brunnenwasser statt Seinewasser anwendete.

Laurent hat darin drei Substanzen gefunden, und zwar ein Oel, welches Bittermandelöl enthält, dann Benzoin und einen neuen krystallinischen Körper, das Benzimid, welches dem Benzamid (3038) ähnlich zusammengesetzt ist. Betrachtet man nämlich das Benzamid, seiner Mischung nach,

3032. Benzoyl-Wasserstoff. Das ätherische Oel des Kirschlorbeers und der bittern Mandeln ist folgendermassen zusammengesetzt:

$$(C^{28}H^{10}O^{2}H^{2})+CAz^{\frac{1}{2}}H^{\frac{1}{2}}$$

Der letzte Ausdruck dieser Formel ist Blausäure, welche man abscheiden muß. Gewöhnlich wendet man Bittermandelöl an. Man mischt dieses Oel mit Kalihydrat und einer Auflösung von Eisenchlorür; nachdem das Gemenge stark geschüttelt worden ist, wird es destillirt. Alles Oel geht mit dem Wasser über, ist aber nun gänzlich von Blausäure gereinigt. Man scheidet es mittelst einer Pipette und rectificirt das Oel aufs Neue mit frischausgeglühtem, gelöschtem Kalk. Das auf solche Weise erhaltene und von Wasser und Blausäure oder auch Benzoesäure befreite Oel ist vollkommen farblos und klar. Es ist Benzoyl-Wasserstoff; es bricht das Licht stark, unterscheidet sich, dem Geruche nach, wenig von dem ursprünglichen Oel, und besitzt einen brennenden gewürzhaften Geschmack. Sein spezifisches Gewicht ist 1,043 und sein Siedepunkt übersteigt noch 200°. Es entzündet sich leicht und brennt mit weißer rußender Flamme.

Leitet man es durch eine rothglühende Glasröhre, so zersetzt es sich nicht. An der Luft, so wie im feuchten oder trockenen Sauerstoff verwandelt es sich vollständig in krystallisirte Benzoesäure; diese Umwandlung erfolgt noch schneller unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, indem sie schon nach einigen Augenblicken beginnt. An der Luft und bei Ein-

---

entsprechend dem neutralen benzoesauren Ammoniak, so entspricht das Benzimid dem sauren benzoesauren Ammoniak.

Das Benzoyl wurde isolirt dargestellt, indem Laurent Chlorgas in geschmolzenes Benzoin strömen ließ. Es bildete sich Salzsäure und Benzoyl. Dieses besitzt folgende Eigenschaften: es ist gelblich, geruch- und geschmacklos schmelzbar und verflüchtet sich unzersetzt. Zwischen 90 und 92 Grad erstarrt die geschmolzene Substanz zu einer festen faserigen Masse, die unlöslich in Wasser, leichtlöslich aber im Alkohol und Aether ist. Es entzündet sich, auf einem Platinblech erhitzt, und brennt mit rother, rußender Flamme.

Bei der Zerlegung stimmte das Resultat ganz mit der aus den Benzoylverbindungen früher schon berechneten Zusammensetzung überein. (S. Poggendorffs Annalen, Bd. 35. 497. A. n. E.

wirkung des Waſſers und Kali's erhält man benzoeſaures Kali. Stellt man dieſen Verſuch über Queckſilber an, ſo beweiſt das Aufſteigen des Metalls, daß Sauerſtoff abſorbirt wird.

Durch die waſſerfreien Alkalien wird es nicht verändert; die Hydrate derſelben aber verhalten ſich ganz verſchieden dagegen. Erhitzt man es bei Ausſchluß der Luft mit Kalihydrat, ſo bildet ſich benzoeſaures Kali, und reines Waſſerſtoffgas entbindet ſich. Bringt man den Benzoyl-Waſſerſtoff mit einer Auflöſung des Kali's in Alkohol, oder mit abſolutem Alkohol, welcher mit Ammoniakgas geſättigt worden iſt, zuſammen, ſo löſt es ſich ſchnell darin auf und es bildet ſich bei verhindertem Luftzutritt ein bezoeſaures Salz, welches in kryſtalliniſchen Blättchen niederfällt, ſobald man das Kali hinzugiebt. Gießt man Waſſer darauf, ſo löſt ſich das Salz auf, und es ſcheidet ſich ein ölartiger Körper aus, der noch nicht näher unterſucht worden iſt.

Der Benzoyl-Waſſerſtoff löſt ſich unverändert in concentrirter Salpeterſäure und Schwefelſäure auf. Erhitzt man die letztere Auflöſung, ſo wird ſie purpurroth, dann ſchwarz und entbindet endlich ſchweflichte Säure.

Chlor und Brom wirken gleichfalls auf dieſen Körper, und bilden neue Verbindungen damit. Der Benzoyl-Waſſerſtoff beſteht aus

C^{28}	—	1071,28	79,57
H^{12}	—	75,00	5,56
O^{2}	—	200,00	14,87
		1346,28	100,00

3033. Chlorbenzoyl. Läßt man trocknes Chlorgas durch Benzoyl-Waſſerſtoff ſtreichen, ſo erhitzt ſich die Flüſſigkeit ſtark; es findet eine Gasabſorbtion und Entbindung von Salzſäure ſtatt. Sobald die Bildung der Salzſäure langſamer vor ſich geht, ſo färbt ſich die Flüſſigkeit gelb, in Folge des in der Auflöſung bleibenden Chlors; durch einfaches Kochen aber läßt ſich der Gasüberſchuß wieder verjagen. Wenn gleich man die Flüſſigkeit kochen läßt, und der Gasſtrom noch hineinſtre icht, ſo tritt dch ein Zeitpunkt

ein, in welchem die Entbindung der Salzsäure aufhört; das Chlorbenzoyl bleibt nun rein in dem Gefäße zurück.

Diese Chlorverbindung ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 1,196 specifischem Gewicht. Sie hat einen eigenthümlichen, ausserordentlich durchdringenden Geruch, welcher die Augen stark reizt, und dem Rettiggeruche ähnelt. Sie siedet erst bei höheren Hitzgraden, ist entzündlich und brennt mit rußender Flamme, die am Rande grün erscheint.

Anfänglich fällt dieses Chlorid im Wasser zu Boden, ohne sich aufzulösen; nach längerer Zeit aber, oder wenn es gekocht wird, zersetzt es sich jedoch gänzlich, indem es krystallisirte Benzoesäure und Salzsäure liefert. Dieselbe Zersetzung erleidet es, wenn man es längere Zeit feuchter Luft aussetzt. Läßt man einen Strom von Chlorgas in ein Gemenge von Benzoyl-Wasserstoff und Wasser treten, so verschwindet das Oel und es bleibt eine krystallinische Masse von Benzoesäure zurück.

Das Chlorbenzoyl kann über wasserfreien Baryt oder Kalk unverändert destillirt werden. Mit einem Alkali und Wasser erhitzt, verwandelt es sich schnell in Chlormetall und benzoesaures Kali. Es enthält dieses Chlorid:

28 At. Kohlenstoff	1070,18	60,02
10 At. Wasserstoff	62,50	3,51
2 At. Sauerstoff	200,00	11,55
2 At. Chlor	442,64	24,92
	1775,32	100,00

Das Chlorbenzoyl löst unter Mitwirkung der Wärme Phosphor und Schwefel auf, welche Körper beim Erkalten wieder daraus krystallisiren. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Schwefelkohlenstoff, ohne darauf zu reagiren; mit starrem Chlorphosphor in Berührung gebracht, erhitzt es sich stark, erzeugt flüssigen Chlorphosphor und einen ölartigen Körper von durchdringendem Geruch, der noch nicht näher untersucht worden ist.

Das Chlorbenzoyl mischt sich ferner in jedem Verhältniß mit Alkohol. Das Gemenge erhitzt sich nach und nach,

und nach einigen Minuten wird die Hitze so stark, daß die Flüssigkeit kocht, und dicke Nebel von Salzsäure ausstößt. Fügt man nach beendigter Reaction Wasser hinzu, so scheidet sich Benzoeäther ab, dessen Bildung sehr leicht erklärlich ist.

Behandelt man das Chlorbenzoyl mit einem Bromid, Jodid, Sulphurid oder Cyanid, so findet ein Austausch der Bestandtheile statt; es bildet sich einerseits Chlormetall und andererseits eine Verbindung von Benzoyl mit Brom, Jod, Schwefel oder Cyan, und diese ist dann dem Chlorbenzoyl ähnlich zusammengesetzt.

3034. Brombenzoyl. Es bildet sich diese Verbindung unmittelbar, wenn man Benzoyl-Wasserstoff mit Brom mengt. Das Gemenge erhitzt sich und entbindet dicke Nebel von Bromwasserstoffsäure; durch Erwärmen läßt sich diese, so wie das überschüssige Brom leicht austreiben. Dieses Bromid bildet eine weiche, bey gewöhnlicher Temperatur halbflüssige Masse, in der sich große krystallinische, bräunlich gefärbte Nadeln befinden. Es schmelzt schon bei gelinder Wärme zu einer braungelben Flüssigkeit, und riecht fast wie das Chlorid, aber viel schwächer und etwas gewürzhaft. An der Luft raucht es schwach; durch Erhitzen aber entwickeln sich sehr dichte Dämpfe. Es ist entzündlich und brennt mit heller rußender Flamme.

Vom Wasser wird es langsam zersetzt. Erhitzt man es in dieser Flüssigkeit, so behält es das Ansehen eines bräunlichen Oels, und erst nach lange fortgesetztem Kochen zersetzt es sich in Bromwasserstoff- und Benzoesäure; es löst sich leicht in Alkohol und Aether auf, ohne zersetzt zu werden. Durch Abdampfen läßt es sich daraus wieder als krystallinische Masse abscheiden. Dieses Bromid muß bestehen aus:

C^{28}	—	1071,28	46,34
H^{10}	—	62,50	2,70
O^{2}	—	200,00	8,65
Br^{2}	—	978,30	42,31
		2312,08	100,00

3035. Jodbenzoyl. Diese Verbindung scheint nicht durch unmittelbare Einwirkung des Jods auf Benzoyl-Wasserstoff dargestellt werden zu können; aber mau erhält es leicht, wenn man Jodkalium mit Chlorbenzoyl erhitzt. Es destillirt als braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine krystallinische Masse von gleicher Farbe bildet. Die Auflösung hält stets überschüssiges Jod zurück. Im reinen Zustand ist es farblos, krystallisirt in Tafeln und schmilzt leicht; es zerfetzt sich hierbei jedoch, indem es etwas Jod entbindet. Es wirkt aufs Wasser und den Alkohol, wie die vorige Verbindung und hat auch hinsichtlich seiner Brennbarkeit, und seinem Geruche nach große Aehnlichkeit mit der vorigen Verbindung. Dieses Jodid muß enthalten:

C^{28}	—	1071,28	36,77
H^{10}	—	62,50	2,14
O^{2}	—	200,00	6,86
I^{2}	—	1579,50	54,23
		2913,28	100,00

3036. Schwefelbenzoyl. Man erhält es durch Destillation des Chlorbenzoyls mit fein pulverisirtem Schwefelblei. Es erscheint als ein Oel, welches zu einer weichen, gelben krystallinischen Masse erstarrt, und einen unangenehmen Geruch besitzt, der an den Schwefel erinnert. Durch Kochen mit Wasser scheint es nicht zersetzt zu werden; behandelt man es aber mit einer kochenden Aetzkaliauflösung, so verwandelt es sich endlich, jedoch sehr langsam, in benzoesaures Kali und Schwefelkalium. Es ist entzündlich, brennt mit heller, rußender Flamme und bildet dabei schweflichte Säure; durch Alkohol wird es nicht zersetzt.

Das Schwefelbenzoyl muß bestehen aus:

C^{28}	—	1071,28	69,77
H^{10}	—	62,50	4,06
O^{2}	—	200,00	13,03
S	—	201,16	13,14
		1534,94	100,00

3037. Cyanbenzoyl. Der Benzoyl-Wasserstoff kann eine gewisse Menge Cyan auflösen und dessen Geruch anneh-

men, allein es bildet sich hierdurch kein Cyanid desselben. Man erhält dieß nur, wenn Chlorbenzoyl über Cyanqueckssilber destillirt wird. Die erzeugte Verbindung verflüchtigt sich in Form eines goldgelben Oels und in der Retorte bleibt dann Chlorqueckssilber zurück. Das Cyanbenzoyl im reinen, rectifizirten Zustande ist ein farbloses Liquidum, welches sich aber schnell wieder gelb färbt. Sein scharfer und durchdringender Geruch reizt die Augen zu Thränen; es hat eine entfernte Aehnlichkeit mit dem Geruche des Zimmtöls. Sein Geschmack ist beissend, süßlich, und erinnert zuletzt an den der Blausäure.

Es ist schwerer als Wasser und setzt sich am Boden dieser Flüssigkeit, gleich einem Oele, ab; verwandelt sich aber schnell darin in Benzoesäure und Blausäure. Bringt man einen Tropfen davon auf die Oberfläche des Wassers, wo man ihn zu erhalten sucht, so findet man diesen den anderen Tag in strahlige Krystalle von Benzoesäure verwandelt. Kocht man es mit Wasser, so verwandelt es sich schnell in Benzoesäure und Blausäure. Es entzündet sich leicht, und brennt mit weißer, stark rußender Flamme. Es muß enthalten:

C^{52}	—	1224,32	73,05
H^{12}	—	75,00	4,47
O^{2}	—	200,00	11,93
Az^{2}	—	177,02	10,55
		1676,34	100,00

Benzamid.

3038. Läßt man über reines Chlorbenzoyl trockenes Ammoniakgas streichen, so findet eine starke Erhitzung statt, das Gas wird absorbirt und die Flüssigkeit verwandelt sich in eine weisse starre Masse, welche aus einem Gemenge von Ammoniaksalz und einem neuen Körper besteht, den Liebig und Wöhler Benzamid nannten, wegen seiner großen Aehnlichkeit mit dem Oxamid.

Das Chlorbenzoyl läßt sich nur schwierig mit Ammoniakgas vollständig sättigen, weil die sich, sogleich im Anfang der Operation, bildende starre Masse die übrige Flüssigkeit

nicht mit dem Ammoniak in Berührung kommen läßt. Man muß deshalb die Masse wiederholt aus dem Gefäße nehmen, sie auspressen, um dann aufs Neue den noch unberührten Theil der Wirkung des Gases auszusetzen.

Um das Benzamid rein darzustellen, wäscht man zuerst die erhaltene weiße Masse mit kaltem Wasser und löst dann das rückständige Benzamid in heißem Wasser auf, aus welchem es beim Erkalten wieder krystallisirt. Hat man das Ammoniakgas nicht durch Kalihydrat vollkommen getrocknet, so bildet das feuchte Gas mit dem Chlorbenzoyl eine entsprechende Menge benzoesaures Ammoniak, und man erhält dann weniger Benzamid.

Hat man das Chlorbenzoyl nicht vollkommen mit Ammoniak gesättigt, so zersetzt sich das gebildete Benzamid in heißem Wasser entweder theilweise oder gänzlich, je nach der Menge von Chlorbenzoyl, welche frei blieb, so wie nach der Menge Salzsäure und Benzoesäure, welche daraus hervorgehen.

Enthält endlich das angewendete Chlorbenzoyl noch etwas Chlor aufgelöst, so bildet das Ammoniak einen öligen Körper von aromatischem Geruche, der dem des Bittermandelöls ähnlich ist. Das Benzamid, welches man erhält, schmilzt noch ehe es sich im warmen Wasser auflöst, gleich einem Oel. Es sondert sich aufs Neue aus der Auflösung in Oeltropfen ab, welche nach einiger Zeit starr werden. Das reine Benzamid bietet beim Crystallisiren eine merkwürdige Erscheinung dar. Läßt man nämlich die kochende Auflösung schnell erkalten, so bildet sie glänzende Krystalle, welche dem chlorsauren Kali ähneln. Erkaltet im Gegentheil eine conzentrirte Auflösung langsam, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer weißen Masse, welche aus seidenglänzenden, nadelförmigen Krystallen besteht, die dem Coffeïn ähnlich sind. Ein oder mehrere Tage nachher, ja zuweilen schon nach Verlauf von einigen Stunden bilden sich in der Masse einige kleine Höhlungen, welche ein oder mehrere, wohl ausgebildete Krystalle enthalten, die auf Kosten jener feinfaserigen Krystalle sich gebildet haben. Diese Umwandlung verbreitet sich bald über die ganze Masse.

Das Benzamid kryſtalliſirt in geraden rhomboidalen Säulen, deren ſpitze Kanten der Länge nach abgeſtumpft ſind; auf der Abſtumpfungsfläche bemerkt man parallele Blätterdurchgänge. Die Kryſtalle haben Perlmutterglanz, ſind durchſichtig und ſchwimmen wie eine Fettſubſtanz auf dem Waſſer. Bei 115° C ſchmilzt das Benzamid zur klaren Flüſſigkeit, und erſtarrt beim Erkalten zu einer kryſtalliniſchen großblättrigen Maſſe. Bei ſtärkerm Erhitzen kocht ſie und deſtillirt unverändert über. Die Dämpfe riechen etwas nach Bittermandelöl. Es entzündet ſich leicht und brennt mit rußender Flamme.

Das kryſtalliſirte Benzamid iſt in kaltem Waſſer faſt gänzlich unlöslich; dagegen löſt es ſich leicht in Alkohol, ſo wie in kochendem Schwefeläther auf, woraus es beim Erkalten wieder in regelmäßigen Kryſtallen anſchießt. Wird es mit Aetzkali bei gewöhnlicher Temperatur zuſammengebracht, ſo liefert es keine Spur von Ammoniak. Die Auflöſungen deſſelben werden in der Kälte weder von Eiſenſalzen noch von irgend andern Metallſalzen gefällt. Kocht man das Benzamid aber mit einer Aetzkaliauflöſung, ſo entbindet ſich viel Ammoniak, und es bildet ſich bezoeſaures Kali.

Wird das Benzamid durch Kochen mit einer ſtarken Säure aufgelöſt, ſo erzeugt ſich viel Benzoeſäure und ein Ammoniakſalz. Wendet man konzentrirte Schwefelſäure an, ſo ſublimirt ſich die neuentſtehende Benzoeſäure. Durch bloßes Kochen mit Waſſer findet dieſe Zerſetzung des Benzamids in Benzoeſäure und Ammoniak ſtatt.

Das Benzamid iſt zuſammengeſetzt aus:

28 At. Kohlenſtoff . .	1070,11	69,73
14 At. Waſſerſtoff . .	87,36	5,69
2 At. Sauerſtoff . .	177,03	11,53
2 At. Stickſtoff . .	200,00	13,05
	1534,50	100,00

Die Miſchung des Benzamids kann alſo ausgedrückt werden durch $C^{28}H^{10}O^2 + Az^2H^4$, welche, indem Waſſer oder H^2O zerſetzt wird, Benzoeſäure $C^{28}H^{10}O^3$ und Ammoniak Az^2H^6 gerade wie das Oxamid geben kann.

Wird das Benzamid mit einem Ueberschusse von Aetzbaryt erhitzt, so findet eine Schmelzung statt. Der Baryt scheint sich in Hydrat zu verwandeln; es entbindet sich Ammoniak, und zugleich geht ein öliges Produkt über, welches farblos und leichter als Wasser ist, in welchem es sich nicht auflöst. Es besitzt einen aromatischen süßlichen Geruch, ähnlich dem des Chlorkohlenstoffs, und zeichnet sich durch einen eigenthümlichen süßen, fast zuckerigen Geschmack aus. Dieses Oel brennt mit heller Flamme, und erleidet weder durch die ätzenden Alkalien, noch durch die konzentrirten Säuren eine Veränderung. Man kann sogar Kalium bei gelinder Hitze darin schmelzen. Dieselbe Substanz wird in beträchtlicher Menge auch gebildet, ohne jedoch von Ammoniak begleitet zu seyn, wenn man das Benzamid mit Kalium schmelzt; hierbei scheint letzteres gänzlich in Cyankalium verwandelt zu werden.

Erhitzt man Benzamiddampf in einer engen rothglühenden Röhre, so zersetzt es sich in geringer Menge, und ohne daß sich eine Spur von Kohle absetzt. Der größte Theil aber geht unzersetzt über und zwar gemengt mit einem Antheil des obenerwähnten süßen Oels.

Benzoin.

3039. Dieser schon von Stange beobachtete Körper wurde früher in den chemischen Lehrbüchern als Kamphorid oder Kampher des ätherischen Bittermandelöls aufgeführt.

Es bildet sich unter verschiedenen Umständen in dem Bittermandelöl und man erhält es, indem man dieses Oel über Aetzkali rektifizirt; es bleibt dann auf der Oberfläche des Kali's. Bringt man Bittermandelöl mit einer konzentrirten Auflösung von Aetzkali zusammen und hindert den Luftzutritt, so findet man dasselbe nach einigen Wochen in eine Benzoinmasse verwandelt. Auch kann man diese Substanz bereiten, wenn man Bittermandelöl in Wasser auflöst bis zu dessen Sättigung, und dann der Auflösung etwas Aetzkali beimischt. Man findet dann, daß das Benzoin sich nach einigen Tagen in zarten nadelförmigen Krystallen abgesetzt hat.

Man erhält unter diesen verschiedenen Umständen ein mehr oder minder gelb gefärbtes Benzoin, welches durch Auflösen in kochendem Schwefeläther und Behandeln mit thierischer Kohle, durch wiederhohltes Umkryſtalliſiren ganz rein und farblos dargestellt werden kann.

Das Benzoin erscheint in durchsichtigen, stark glänzenden und säulenförmigen Kryſtallen. Es ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 120° zu einem farblosen Liquidum, das beim Erkalten wieder eine strahlenförmige Kryſtallmasse bildet. Erhitzt man es stärker, so kocht es und destillirt über; es entzündet sich leicht und brennt mit heller, rußender Flamme. Im kalten Wasser ist es unlöslich; dagegen löst es sich etwas im warmen Wasser auf, und scheidet sich daraus wieder beim Erkalten in nadelförmigen Kryſtallen ab. Der Alkohol löst in der Wärme mehr als bei gewöhnlicher Temperatur davon auf.

Es wird weder durch Salpetersäure, noch durch eine kochende Aetzkaliauflösung angegriffen; die Schwefelsäure dagegen liefert damit eine violette Auflösung, welche bald braun wird, und beim Erhitzen sich dunkelgrün färbt; es entbindet sich dann schwefelige Säure, und die Masse wird endlich ganz schwarz. Die Eigenschaften dieses Körpers bieten sonach wenig Intereſſe dar; allein seine Zuſammenſetzung macht ihn beſonders merkwürdig. Er enthält

C^{28}	—	1071,28	79,079
H^{12}	—	75,00	5,688
O^{2}	—	200,00	15,233
		1346,28	100,000

Es ergiebt sich hieraus, daß das Benzoin iſomeriſch mit dem Benzoylwaſſerſtoff iſt.

Uebergießt man dieſe Subſtanz mit Brom, so erwärmt sie sich bis zum Kochen und entbindet viel Bromwaſſerſtoffſäure. Nachdem man dieſe, so wie das überſchüſſige Brom durch Erhitzen verjagt hat, findet man das Benzoin in ein braunes dickes Liquidum verwandelt, welches nach Brombenzoyl riecht, aber nicht, wie dieſes erſtarrt. Das kochende Waſſer, wenn es dieſe Verbindung zerſetzt, ſcheint es jedoch nur auf-

ferordentlich langsam zu thun. Die Aetzkaliauflösung greift es zwar an, aber nur schwierig; fügt man zu dieser alkalischen Auflösung Salzsäure, so setzen sich Krystalle ab, welche keine Benzoesäure zu seyn scheinen, aber ebenso wenig unverändertes Benzoin seyn können, weil sie sich leicht in Kali auflösen.

Man hat vergebens versucht, das Benzoin mit Wasserstoff zu verbinden. Schmelzt man es übrigens mit Kalidrat, so liefert es Benzoesäure und Wasserstoffgas, welches frei wird. Die weingeistige Auflösung von Aetzkali färbt sich purpur, indem sie das Benzoin auflöst, welches aufs Neue sich daraus wieder als blätterig-krystallinische Masse absondert. Wird diese Alkoholauflösung mit Wasser behandelt, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, welche, wenn man sie nach dem Erhitzen wieder erkalten läßt, nadelförmige Krystalle absetzt, welche reines Benzoin sind.

Hippursäure.

Synon. Lat. Acidum hippuricum. Franz. Acide hippurique.

Rouelle, Journal de medicine 1777. — Fourcroy und Vauquelin, Scherer Journ. II, 432. — Chevreul Ann. de Chim LXVII, 302. — Giese, Scherers Journ. VIII, 170. — Liebig, Poggend. Ann. XVII, 389. Dumas und Peligot, Ann. de Ch. et de Ph. t. 57.

3040. Nachdem Rouelle die Existenz oder die Bildung der Benzoesäure im Pferdeharn erkannt hatte, so fand man später, daß diese Beobachtung sich auf den Harn aller grasfressenden Thiere ausdehnen läßt. Scheele und nach ihm Fourcroy und Vauquelin, Thénard, Proust haben dargethan, daß dieselbe Säure sich im Urin der Kinder findet. In der neuesten Zeit hatte Liebig, der diese Säure aufs Neue untersuchte, gezeigt, daß man bisher eine besondere stickstoffhaltige Säure verkannt habe, welche wirklich im Harne existirt, und welche sich sehr leicht in Benzoesäure verwandelt. Diese stickstoffhaltige Säure nannte er Hippursäure.

Der Pferdeharn wird gewöhnlich zur Darstellung derselben angewendet. Man dampft diesen Harn ab und mengt ihn mit einem schwachen Ueberschuß von Salzsäure; hierdurch erhält man nach einiger Zeit einen bräunlich-gelben krystallinischen Niederschlag von eigenthümlichem unangenehmen Geruch, der nicht durch bloßes Umkrystallisiren weggeschafft werden kann. Man kocht dieses Produkt mit thierischer Kohle, bis die filtrirte Flüssigkeit entfärbt ist. Nach dem Erkalten scheiden sich ziemlich große, weiße, halbdurchsichtige, leichtzerbrechliche Krystalle ab, welche reine Hippursäure sind.

Diese Säure schmilzt in der Hitze, zersetzt sich, und wird schwarz; zugleich sublimirt sich Benzoesäure; es entwickelt sich ein sehr charakteristischer Geruch nach bitteren Mandeln und es bleibt viel poröse Kohle zurück. Ist die Säure nicht sehr rein, so färbt sich der Sublimat schon violett. Mengt man die Säure mit dem Vierfachen ihres Gewichtes Kalkhydrat und erhitzt sie, so entbindet sich viel Ammoniak und ein flüchtiges Oel.

Die Schwefelsäure löst die Hippursäure bei 120° leicht auf, ohne sich schwarz zu färben; durch Wasser aber wird sie aus dieser Auflösung unverändert wieder gefällt. Wird sie mit Schwefelsäure noch über 120° erhitzt, so erhält man zugleich schweflige Säure und Benzoesäure. Diese Säure löst sich ebenso leicht in Salpetersäure auf, verwandelt sich aber in der Siedhitze dann gänzlich in Benzoesäure, wobei sie kaum Spuren von salpetriger Säure oder Kohlensäure entwickelt. In warmer Salzsäure ist sie gleichfalls auflöslich und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder heraus. Von einer Chlorauflösung in Wasser wird sie nicht angegriffen, kocht man sie aber mit einem großen Ueberschuß von Chlorkalk, so wird sie in Benzoesäure verwandelt.

Der durch Schmelzen der trocknen Hippursäure sich bildende krystallinische Sublimat wird zur Bereitung der Benzoesäure angewendet. Man löst ihn in heißem Wasser auf; die Auflösung enthält dann Ammoniak und giebt, nachdem sie mit Kalk gekocht, filtrirt und mit Salzsäure gemengt worden, beim Erkalten weißglänzende, blätterige Krystalle.

Fourcroy und Vauquelin schlugen vor, um der aus dem Thierharn gewonnenen Bezoesäure den Benzoe-Geruch zu ertheilen, sie mit $\frac{1}{20}$ Benzoeharz zu sublimiren.

3041. Die wasserfreie Hippursäure, so wie sie im hippursauren Silber existirt, scheint zu enthalten:

C^{36}	—	1377, 36	63, 93
H^{16}	—	100, 00	4, 64
Az^2	—	177, 02	8, 21
O^5	—	500, 00	23, 22
		2154, 38	100, 00

Die krystallisirte Hippursäure enthält ausserdem noch 2 Atome Wasser und besteht sonach aus

C^{36}	—	1377, 36	60, 76
H^{28}	—	112, 50	4, 96
Az^2	—	177, 02	7, 80
O^6	—	600, 00	26, 38
		2266, 88	100, 00

Nach Liebig wäre die Hippursäure von selbst schon wasserfrei, und würde bei Vereinigung mit Basen kein Wasser mehr verlieren. Das hippursaure Silber würde dann enthalten: 61,0 und 39,0 Basis.

Die stöchiometrische Formel der Säure wäre dann, sowohl im freien, als im gebundenen Zustande: $C^{36}H^{18}Az^2O^6$, oder diejenige, welche Peligot und ich für die freie Säure gegeben haben.

Fourcroy und Vauquelin, Scheele und andere Chemiker haben die Hippursäure verkannt, und sie für Benzoesäure gehalten.

Ich glaube, daß dieser Umstand nicht zufällig ist, sondern vielmehr daher rührt, daß der Harn von verschiedenen Pferden, auf gleiche Weise behandelt, bald Benzoesäure, bald Hippursäure liefert. Es wäre sonach nicht auffallend, wenn die erste dieser Säure zuweilen schon gebildet in dem Harne vorhanden wäre.

3042. Hippursaure Salze, oder Hippurate. (Hippurates). Die Hippursäure löst die meisten Metall-

oxyde leicht auf. Die auflöslichen Verbindungen fällen die Eisenoxydauflösungen rostgelb, und das salpetersaure Silber und das Queckſilberoxydul in weißen käſigen Flocken.

Neutrales hippurſaures Ammoniak. Es kryſtalliſirt nur ſchwierig; das ſaure Salz dagegen kryſtalliſirt ſehr leicht. Wird das neutrale Salz abgedampft, ſo verflüchtigt ſich Ammoniak daraus. Bis zur Trockne erhitzt, ſchmelzt es und wird roſenfarb; wird der Rückſtand in heißem Waſſer aufgelöſt und wieder erkältet, ſo liefert er eben ſo gefärbte Kryſtalle, welche ſich übrigens ganz wie Hippurſäure verhalten.

Hippurſaures Kali, Natron, Magneſia. Dieſe Salze ſind leicht löslich und ſchwierig kryſtalliſirbar.

Hippurſaurer Baryt und Strontian. Kocht man die Säure mit kohlenſaurem Baryt, ſo erhält man eine alkaliſch reagirende Flüſſigkeit, welche beim Abdampfen gallertartig wird; läßt man ſie erkalten, ſo bildet ſie koniſche Maſſen, welche ſo weiß wie Porzellan ſind, und in kurzer Zeit vollkommen runzlich werden. Dieſe weiße Maſſe ſchmelzt, nachdem ſie unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet worden, bei gelinder Hitze ohne Gewichtsverluſt, und giebt eine klare Flüſſigkeit, welche beim Erkalten durchſichtiges Glas liefert. Löſt man dieſes baſiſche Salz im Waſſer auf, und giebt verdünnte Eſſigſäure bis zur ſauren Reaction hinzu, ſo erhält man durch Abdampfen weiße durchſichtige Blätter von neutralem hyppurſauren Baryt.

Hippurſaurer Kalk. Man bereitet ihn durch Erhitzen der Säure mit kohlenſaurem Kalk; er kryſtalliſirt beim Erkalten in ſchiefen und geſchobenen Säulen, und beim Abdampfen in glänzenden Blättern. Das Salz löſt ſich in 18 Theilen kalten, oder in 6 Theilen kochenden Waſſers auf; es ſchmeckt bitter und ſtechend.

Hippurſaures Bleioxyd. Erhitzt man Bleioxyd mit Waſſer und Hippurſäure, ſo löſt es ſich theilweiſe auf; ein anderer Antheil aber bildet eine zähe Maſſe, welche auf dem Boden des Gefäßes bleibt, ſich zerſetzt und leicht ſchwarz wird, ſelbſt wenn es unter Waſſer iſt. Der aufgelöſte Antheil iſt ein baſiſches Salz, welches beim Abdampfen auf der

Oberfläche der Flüssigkeit eine zähe glänzende Haut bildet. Bei hinlänglicher Konzentration erstarrt jene endlich zu einer weißen Masse.

Das Neutralsalz erhält man, indem man eine heiße Auflösung eines Bleisalzes mit einem hippursauren Salze mengt. Beim Erkalten scheidet sich dasselbe in nadelförmigen seideglänzenden Krystallen ab, welche beim Trocknen weich werden und Perlmutterglanz annehmen; in trockner Luft werden sie undurchsichtig und weiß. Das Salz ist in 5 bis 6 Theilen kalten Wassers löslich.

Hippursaures Kupfer, Kobalt und Nickel. Die Kobalt- und Nickelsalze werden durch Hippursäure nicht gefällt. Das kohlensaure Kobalt löst sich leicht in dieser Säure auf, und die konzentrirte Auflösung liefert rosenfarbige Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Das kohlensaure Kupfer, so wie das Kupferoxydhydrat, sind beide in Hippursäure leicht löslich; das erhaltene Salz krystallisirt in lasurblauen, strahlenförmig an einander gereihten Nadeln; erhitzt, verliert es sein Krystallwasser und wird grün.

Die Salze von Manganoxydul, Queckſilberoxyd und Thonerde erleiden durch die auflöslichen hippursauren Salze keine Veränderung.

Hippursaures Silber. Mengt man koncentrirte Auflösungen von hippursaurem Kali mit neutralem salpetersaurem Silber, so erhält man einen weißen flockigen Niederschlag von neutralem hippursauren Silber. Waren die mit einander gemengten Auflösungen verdünnt, so bildet das Silbersalz nach einigen Stunden schöne büschelförmig aneinander gereihte Krystallgruppen. Dem Lichte ausgesetzt, verändert sich dieses Salz. Es besteht aus.

Hippursäure	2154, 38	59, 75
Silberoxyd	1451, 60	40, 25
	3605, 98	100,00

Bernsteinsäure.

Synon. Flüchtiges Bernsteinsalz. Lat. Acidum succinicum, Sal succini. Franz. Acide succinique.

Poit Mém. de l'acad. des Sciences de Berlin 1753, 51 Wenzel, dessen Lehre von der Verwandtschaft 326. — Guyton Morveau, Scherer J. III, 315. Robiquet et Colin, Ann. de Ch. et de Ph. IV. 326. — Richter, dessen neuere Gegenst. VIII, 154. Berzelius, Ann. de Chim. XCIV, 187. — Lecanu et Serbat, Journ. de Pharm. VIII, 541. Tünnermann, Schweigg. S. LI, 469. — Liebig und Wöhler, Poggendorff Ann. XVIII, 161. — Felix d'Arcet, ebendas. XXXVI, 80.

3043. Die große Aehnlichkeit, welche zwischen der Bernsteinsäure und Benzoesäure existirt, veranlaßt uns, sie auf einander folgen zu lassen, obschon ihre Zusammensetzung sehr differirt. Radikale, welche einander durch das Verhältniß ihrer Grundstoffe sehr unähnlich sind, können nichts desto weniger sich doch hinsichtlich ihrer Eigenschaften sehr nahe stehen, wenn die Verbindungsweise ihrer Elemente dieselbe ist. Auch muß beim Studium der Körper und ihrer Klassifikation nach Familien weit mehr das Gesammtverhalten berücksichtigt werden, als die Natur oder das quantitative Verhältniß der sie bildenden Elemente.

Die beiden in Frage stehenden Säuren, obschon sie durch ihre Eigenschaften einander nahe stehen, gleichen sich, so wie den meisten vegetabilischen Säuren nur dadurch, daß sie 5 Atome Sauerstoff enthalten. — Die wasserfreie Bernsteinsäure, welche von Felix d'Arcet dargestellt worden ist, enthält

8 At. Kohlenstoff	305,76	oder:	48,48
4 At. Wasserstoff	24,96		3,96
3 At. Sauerstoff	300,00		47,56
1 At. wasserfr. Bernsteinsäure	630,72		100,00

Die krystallisirte Bernsteinsäure, welche aus wässerigen Auflösungen dargestellt worden, enthält immer

1 At. wasserfr. Bernsteinsäure	630,72	oder:	84,27
2 At. Wasser	112,48		15,13
	743,20		100,00
8 At. Kohlenstoff	305,76		41.1
6 At. Wasserstoff	37,50		5,0
4 At. Sauerstoff	400,00		53,9
	743,26		100,0

3044. Die Bernsteinsäure existirt, obschon in geringer Menge, in den Harzen der Coniferen. In größerer Menge findet man sie im Bernstein, nach welchem sie benannt wurde. Man scheidet die Bernsteinsäure durch trockne Destillation daraus, und da sie sich leicht sublimirt, wenn man den Bernstein bei der Firnißbereitung in der Absicht röstet, um ihn in Alkohol und fetten Oelen auflösbar zu machen, so kann man diese Operation vortheilhaft benützen, und sie als Nebenprodukt hierbei gewinnen.

Gewöhnlich wendet man zur Bereitung der Bernsteinsäure kleine Bernsteinfragmente an, welche zu Schmucksachen nicht mehr bearbeitet werden können. Man destillirt sie in einer mit Vorstoß und tubulirter Vorlage versehenen Glasretorte. Das Harz schmelzt und giebt anfangs ein gelbliches, viel Essigsäure haltendes Wasser, dann ein brenzliches Oel und Bernsteinsäure, von welcher ein Theil an den Gefäßwänden krystallisirt, während der andere sich in der Flüssigkeit auflöst. Die Masse bläht sich während der Destillation stark auf, später aber tritt ein Moment ein, wo sie plötzlich wieder zusammensinkt.

Man unterbricht die Operation, wenn keine Bernsteinsäure mehr übergeht, sondern bloß ein dickes braungefärbtes Oel, welches die erhaltenen Produkte nur verunreinigt. Diesem würde endlich wieder ein dünnflüssigeres Oel folgen. Gegen das Ende der Destillation erscheint eine gelbe wachsartige Substanz, welche sich bei der Destillation aller andern Harze und ähnlicher Stoffe erzeugt, bisher aber noch nicht näher untersucht worden ist.

Will man größere Mengen von Bernstein auf einmal behandeln, so muß der Apparat abgeändert werden, und besteht dann aus einem Kupferzylinder, welcher im Sandbad erhitzt wird. Ein aufgesetzter kupferner Helm leitet dann die Produkte in einen Glasballon.

Man erhält aus 16 Unzen Bernstein eine halbe Unze Bernsteinsäure, drei Unzen Oel und zehen und eine halbe Unze geröstetes Bernsteinharz, das sich zur Firnißbereitung eignet.

Will man bloß Bernsteinsäure bereiten, so wendet man ein einfacheres Verfahren an; man röstet nämlich über ge-

indem Feuer den Bernstein eine Stunde lang, zerstößt ihn dann zu einem gröblichen Pulver, übergießt dieses mit Schwefelsäure und destillirt nachher das Gemenge.

Röstet man in einer Schüssel sechs und dreißig Unzen Bernstein, übergießt sie mit drei Unzen Schwefelsäure, die man zuvor mit drei Unzen Wasser verdünnt hat, und destillirt man nun die Masse im Sandbad, so erhält man zwei Unzen krystallisirte Bernsteinsäure, welche mit etwas flüchtigem Oel gemengt ist.

Man versieht den Recipienten mit einem gekrümmten Rohr, welches man in Wasser taucht, um den sich entbindenden schwefeligsauren Gas einen Ausgang zu verschaffen. Das Harz ist aber bei dieser Operation verloren.

Man kann die Bernsteinsäure reinigen, indem man sie in der doppelten Menge Salpetersäure auflöst und die Flüssigkeit dann in einer Retorte zur Trockne abdampft. Man wäscht dann den Rückstand mit etwas eiskaltem Wasser, um die noch rückständige Salpetersäure, welche sich in der Hitze noch nicht verflüchtigt hat, fortzuschaffen; es bleibt dann reine Bernsteinsäure zurück, die man in Wasser auflöst und umkrystallisirt.

Obschon das hier beschriebene Verfahren zuweilen angewendet wird, so zieht man doch das Folgende vor, wenn man die rohe Bernsteinsäure in größern Massen zu reinigen hat. Man behandelt dann die Krystalle sowohl als den flüssigen Theil besonders.

Zur ölig-wäßrigen Flüssigkeit giebt man kohlensaures Ammoniak; es entbindet sich dann Kohlensäure und man erhält bernsteinsaures Ammoniak. Da das Oel sich nur schwierig mit der kohlensauren Ammoniakauflösung mischt, so sind immer einige Stunden nöthig, bis die in Auflösung vorhandene Säure mit dem Ammoniak sich verbindet. Man dampft nun die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ab, wobei sich viel Oel entbindet. Beim Erkalten bilden sich Krystalle von saurem bernsteinsaurem Ammoniak. Man läßt sie abtropfen, löst sie wieder auf und kocht die Auflösung mit thierischer Kohle. Hierauf neutralisirt man die sauer gewordene Flüssigkeit mittelst etwas Ammoniak, gießt dann essigsaures Blei

hinzu, und behandelt den erhaltenen Niederschlag von bernsteinsaurem Blei mit Schwefelwasserstoff. Es bildet sich Schwefelblei und die Bernsteinsäure wird frei; man filtrirt dann und dampft das Filtrat ab, um die Säure krystallisiren zu lassen.

Die sublimirte Säure, welche sich an den Wänden des Apparats abgesetzt hat, löst man in Wasser auf, jagt einen Strom Chlor durch die Auflösung, und läßt diese nun wiederholt krystallisiren. Man kann sie auch durch Ammoniak sättigen, dann durch ein Bleisalz zersetzen, und das bernsteinsaure Blei wieder mit Schwefelwasserstoff behandeln.

3045. Die auf nassem Wege durch Krystallisation also erhaltene Bernsteinsäure ist die wasserhaltige Säure, deren Mischung bereits oben angegeben worden. Wird dieselbe einer gelinden Hitze ausgesetzt, so schmilzt sie bei 120° und sublimirt bei 230°. Erhitzt man noch stärker, so kocht sie regelmäßig bei 250°. Sammelt man die sublimirte Säure, so findet man, daß sie Wasser in veränderlichem Verhältniß verloren hat, und geschieht die Erhitzung vorsichtig in einer Retorte, so erhält man viel Wasser, ehe noch das Kochen beginnt.

Diese Beobachtungen, die man H. Felix d'Arcet verdankt, ließen auf die Existenz einer wasserfreien Bernsteinsäure schließen. Er stellte auch dieselbe dar, indem er die gewöhnliche Säure längere Zeit einer Hitze von 180° aussetzte, und sie nachher destillirte. Das Produkt, welches dann noch dreimal mit trockner Phosphorsäure destillirt wurde, die durch Verbrennen des Phosphors in trockner Luft bereitet worden, war nun wasserfreie Säure.

Die wasserhaltige Bernsteinsäure krystallisirt in kleinen rechtwinkeligen Säulen, die kurz und ziemlich fest, farblos und durchscheinend sind. Ihr spezifisches Gewicht ist 1,55; sie schmeckt schwach sauer und läßt sich leicht von der Benzoesäure unterscheiden. Ein Theil Säure erfordert mindestens drei Theile kochendes und 5 Th. kaltes Wasser zur Auflösung. In kaltem Alkohol ist sie wenig, im heißen aber viel mehr auflöslich. Terpentinöl löst kaum merkbare Spuren davon auf; wodurch sie leicht und sicher von der Benzoe-

säure sich unterschieden läßt. Wie diese wird sie auch nicht durch Salpetersäure und Chlor angegriffen. Selbst die Schwefelsäure wirkt nicht auf sie ein. Sie ist schmelzbar, flüchtig und zersetzt sich beim Sublimiren nicht.

Man wendet die Bernsteinsäure zuweilen in der Medizin an und die auflöslichen Salze derselben werden bei der Analyse, zur Scheidung des Eisens vom Mangan gebraucht. Im Handel kommt sie häufig verfälscht vor mit Weinsteinsäure, doppelt schwefelsaurem Kali, oder Salmiak, die mit brenzlichem Bernsteinöl vermengt sind, welches durch trockne Destillation des Bernsteins gewonnen wird. Erhitzt man die Säure auf einem Bleche, so erkennt man diese betrügerische Beimischung an der Kohle, welche die Weinsteinsäure bei der Verkohlung hinterläßt, so wie an dem salzigen Rückstand der sich zeigt, wenn sie mit schwefelsaurem Kali verfälscht war. Den Salmiak aber erkennt man an dem Ammoniakgeruch, der sich beim Vermischen mit Kalk zeigt, oder besser noch an dem starken Niederschlag, den sie mit Silbersalzen giebt.

3046. **Bernsteinsaure Salze oder Succinate** (Succinates). In den neutralen Succinaten enthält die Säure dreimal so viel Sauerstoff als die Basis. Ausserdem giebt es saure und basische bernsteinsaure Salze in verschiedenen Sättigungsstufen. Ihr Geschmack erinnert an den der Säure; im Aeußern haben sie viel Aehnlichkeit mit den benzoesauren Salzen, denen sie auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit sehr nahe stehen. Der benzoesaure Kalk, Baryt und die Quecksilbersalze sind jedoch auflöslicher, als die entsprechenden Succinate. Durch einen Säureüberschuß werden diese auflöslicher. Eine starke Säure zersetzt sie.

Die Bernsteinsäure bildet Salze von größerer Beständigkeit, als die der Benzoesäure sind. Dasselbe Verhalten zeigte sich bisher stets in allen Fällen, wo zwei Säuren einander sehr ähnlich sind, indem nämlich diejenige die beständigere ist, der eine kleinere stöchiometrische Zahl zukommt. Bei trockner Destillation zersetzen sich die bernsteinsauren Salze, und ihre Säure verwandelt sich in eine ölige Sub-

stanz, welche das Succinon enthalten muß; dann in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff.

Die Eisenoxydsalze wurden bereits als Reagentien zur Erkennung der Succinate angegeben, und zwar indem sie mit diesem einen Niederschlag von besonderer Farbe bilden, der minder hellroth sich darstellt, als das benzoesaure Eisenoxyd; man weiß aber jetzt, daß die meisten pyrogenen Säuren, die Fähigkeit besitzen, mit dem Eisenoxyd unlösliche Salze zu bilden, welche von dem bernsteinsauren Eisenoxyd kaum zu unterscheiden sind.

Die auflöslichen bernsteinsauren Salze bereitet man, indem man die Basen oder ihre kohlensauren Verbindungen durch Bernsteinsäure sättigt; die unlöslichen oder wenig löslichen Succinate erhält man durch doppelte Wahlverwandtschaft. Einige Succinate können auch dargestellt werden, indem man das Metall der Basis in der Säure auflöst.

3047. Bernsteinsaures Kali. Dieses Salz decrepitirt im Feuer, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfällt beim Erhitzen.

Bernsteinsaures Natron. Das mit Natron gesättigte Salz krystallisirt sehr leicht in efflorescirenden Blättern. Die Krystalle sind prismatisch und zersetzen sich in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Ihr Geschmack ist bitter.

Bernsteinsaurer Baryt, Strontian und Kalk. Das Barytsuccinat ist wenig auflöslich, und bildet sogleich einen Niederschlag, wenn man bernsteinsaures Ammoniak in eine etwas konzentrirte Auflösung eines Barytsalzes gießt; hat man es mit verdünnten Auflösungen zu thun, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Die Strontian- und besonders die Kalksalze werden durch bernsteinsaures Ammoniak nur gefällt, wenn man sie etwas konzentrirt anwendet.

Bernsteinsaure Magnesia. Dieses Salz verwittert, ist leicht auflöslich und krystallisirt schwierig.

Bernsteinsaure Ytererde. Sie krystallisirt in Würfeln und ist wenig im Wasser löslich.

Bernsteinsaure Thonerde. Das neutrale Salz ist wenig auflöslich. Mit einem Säureüberschuß bildet es leichter auflösliche Krystalle.

3048. Bernsteinsaures Mangan. Es ist im Wasser unlöslich, und löst sich bei einer Temperatur von 13° in dem Zehnfachen seines Gewichts Wasser auf.

Bernsteinsaures Eisen. Das bernsteinsaure Eisenoxydul ist etwas auflöslich, und absorbirt den Sauerstoff der Luft äusserst rasch.

Das bernsteinsaure Eisenoxyd ist bräunlich roth und unauflöslich. Man trennt das Eisen vom Mangan mittelst der neutralen bernsteinsauren Alkalien auf dieselbe Weise, und selbst noch besser als mit Hilfe der benzoesauren Salze. Bei Anwendung der Succinate erhält man einen minder reichlichen Niederschlag, der leichter einzuäschern ist. Läßt man in der Flüssigkeit einen schwachen Säureüberschuß, so fällt zwar das bernsteinsaure Eisen gleichfalls nieder, löst sich aber während des Aussüßens wieder auf, wenn man die Flüssigkeit nicht vor dem Filtriren kocht. Ist salpetersaures Natron in der Flüssigkeit vorhanden, so findet gar kein Niederschlag statt.

Bernsteinsaures Zinn. Dieses Salz ist auflöslich und krystallisirt in großen durchsichtigen Tafeln.

Bernsteinsaures Zink. Es ist auflöslich und krystallisirt in dünnen zarten Blättchen.

Bernsteinsaures Nickel, Kobalt und Cerium. Diese Salze sind sämmtlich nur wenig löslich.

Bersteinsaures Kupfer. Das Neutralsalz ist auflöslich und verwandelt sich durch Digeriren, mit Kupferoxyd in ein unlösliches basisches Salz. Beide Salze sind blaßgrün.

Bernsteinsaures Blei. Es ist leicht auflöslich im Wasser, löst sich auch in einem Säureüberschuß auf, und krystallisirt aus dieser Auflösung in langen, schmalen Blättchen. Das neutrale Bleisuccinat fällt als wasserfreies Salz nieder und besteht aus

1 At. Bernsteinsäure . . .	630,7	oder 31,14
1 At. Bleioxyd	1394,5	68,86
	2025,2	100,00

Mit Ammoniak behandelt, verwandelt sich dieses Salz in wasserfreies gänzlich unlösliches Drittel-Bleisuccinat.

Bernsteinsaures Wismuth. Es ist im Wasser auflöslich und wird durch die Alkalien nicht gefällt.

Bernsteinsaures Quecksilber. Das Orydulsalz ist im Wasser unlöslich; das Orydsalz löst sich dagegen etwas auf.

Bernsteinsaures Silber. Es ist auflöslich und krystallisirt in langen dünnen Nadeln.

Succinon.

3049. F. d'Arcet erhielt bei der Destillation des bernsteinsauren Kalkes eine ölige Flüssigkeit, welche das Succinon mit etwas zufällig beigemengtem Kohlenwasserstoff zu enthalten scheint.

Succinamid.

3050. Bringt man wasserfreie Benzoesäure mit trockenem Ammoniak zusammen, so erhitzt sie sich stark, und entbindet viel Wasser. Es bildet ein Amid von sehr merkwürdiger Mischung. Dasselbe ist schmelzbar, krystallisirt in Rhomben, und löst sich in Alkohol und Wasser. Es nimmt Krystallisationswasser auf, wenn es in dieser Flüssigkeit aufgelöst wird. Nach F. d'Arcet enthält es

8 At. Kohlenstoff . .	306,3	48,93
1 At. Stickstoff . . .	88,5	14,13
5 At. Wasserstoff . .	31,2	4,98
2 At. Sauerstoff . .	200,0	31,96
wasserfreies Succinamid	626,0	100,00
8 At. Kohlenstoff . .	306,3	41,49
1 At. Stickstoff . . .	88,5	11,98
7 At. Wasserstoff . .	43,7	5,91
3 At. Sauerstoff . .	300,0	40,63
wasserhaltiges Succinamid	738,5	100,00

Korksäure.

Synon. Lat. Acidum subericum. Franz. Acide subérique.

Brugnatelli, Crell Ann. 1787, 1,145. Bouillon Lagrange Ann. de Chim. XXIII, 42 u. Scherer Journ. VI, 591. — Trommsdorff, Journ. d. Pharm. XVII, 2, 46. Chevreul Gehlen Journ. f. Ch. u. Ph. V, 379. u. Schweigger J. XVI, 336. Brandes, ebendaſ. XXXII, 393. und XXXIII, 83 und XXXVI, 263. Dumas, Poggend. Ann. XXIV, 581. Liebig XX, 41. Bussy, Journ. de Pharm. VIII, 110 u. XIX, 425,

3051. Man erhält dieſe Säure, wenn man auf geraſpelten oder in kleine Stücke zerſchnittenen Kork, oder auch auf die Epidermis irgend einer Pflanze das ſechsfache Gewicht Salpeterſäure von 30° B. einwirken läßt. Die Maſſe bläht ſich und löſt ſich allmählig auf, während ſich ein geſchmolzenes Fett abſcheidet, das auf der Flüſſigkeit ſchwimmt.

Man trennt den größten Theil der überſchüſſigen Salpeterſäure von der gebildeten Korkſäure, indem man die Flüſſigkeit bei ſehr gelindem Feuer unter beſtändigem Umrühren abdampft. Sobald der Rückſtand Extraktdicke erlangt hat, wird er mit dem ſechs- bis achtfachen Gewichte Waſſers verdünnt, und noch eine Zeit lang erhitzt. Es ſcheidet ſich nun, wie anfangs, aufs Neue ein ähnliches Fett, und eine holzige Subſtanz ab, welche letztere ſich am Boden der Flüſſigkeit anſammelt. Man läßt dieſe nun erkalten, filtrirt ſie, dampft das Filtrat ab, und die Korkſäure ſcheidet ſich nun, während des Erkaltens ab, indem zugleich Kryſtalle von Sauerkleeſäure ſich bilden. Man kann hierauf die Korkſäure durch Sublimation reinigen, oder auch, indem man ſie in Ammoniak auflöſt, dann durch eine Säure aus der filtrirten Auflöſung fällt und mit kaltem Waſſer auswäſcht.

Gewöhnlich wird die Reinigung dieſer Säure damit beendigt, daß man ſie deſtillirt. Sie verflüchtigt ſich gänzlich, wenn man die Operation mit einer ſchon weißen Säure vornimmt; nicht ſo verhält ſich's, wenn dieſe gelb iſt. In dieſem Falle iſt das Sublimat anfangs roſenfärbig und gegen das Ende der Deſtillation gelb.

Die Korksäure fällt aus heißen wässerigen Auflösungen beim Erkalten als ein weißes, schwach sauer schmeckendes und das Lakmus nur wenig röthendes Pulver zu Boden. An der Luft ist sie unveränderlich, schmilzt bei 124° und verwandelt sich dann beim Erkalten wieder in eine krystallinische Masse. Bei höher gesteigerter Hitze sublimirt sie in langen Nadeln und hinterläßt in der Retorte einen unbedeutenden kohligen Rückstand.

Die Auflöslichkeit der Korksäure nimmt in einem merkwürdigen Verhältniß zu; obschon sie in gewöhnlicher Temperatur im Wasser kaum löslich ist, so wächst doch von 70° an ihr Löslichkeitsverhältniß ausserordentlich, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist.

Säure, aufgelöst in 100 Theilen Wasser.

bei 9°	1,00
= 12°	1,16
= 60°	2,63
= 84°	20,00
Kochende Auflösung . . .	53,40

Ein Theil dieser Säure erfordert zur Auflösung bei 10° C nur 5,6 Theile absoluten Alkohol und 0,87 Th. kochenden Alkohol; von Aether sind bei 4° 10 Theile und in der Siedhitze 6 Theile erforderlich. Kochendes Terpentinöl löst ein dem seinigen gleiches Gewicht auf, und die Auflösung erstarrt dann beim Erkalten; bei 5° kann dieses Oel nur 5 Proz. von der Säure aufgelöst erhalten. Mit fetten Oelen läßt sich die Korksäure zusammenschmelzen.

Die Resultate, welche verschiedene Chemiker bei Untersuchung der Korksäure erhielten, sind verschieden, so daß es scheint, ihre Bildung sey von Umständen begleitet, welche denjenigen ähnlich sind, die sich bei Bereitung der Kampfersäure darbieten. Nach Bussy besteht diese Säure aus

C^{16}	—	612,1	61,99
H^{12}	—	75,0	7,59
O^3	—	300,0	30,42
wasserfreie Säure		1099,6	100,00

C^{16}	—	612,1	53,66
H^{10}	—	87,5	7,94
O^4	—	400,0	36,40
wasserhaltige Säure		1099,6	100,00

3052. Korksaure Salze oder Suberate. (Subórates). Die auflöslichen korksauren Salze schmecken salzig, und ihre Solutionen lassen bei Zusatz einer starken Säure, wenn sie nicht sehr verdünnt sind, Korksäure fallen. In der Hitze zersetzt sich ein Theil ihrer Säure und verflüchtigt sich theilweise; dieses Verhalten kömmt jedoch nur den Suberaten der letzten Abtheilung zu, und man findet es nicht bei den korksauren Alkalien.

Korksaures Kali und Natron sind leicht löslich, ziehen aus der Luft Wasser an, schmelzen noch ehe sie sich zersetzen, und zeigen auf Pflanzenfarben keine Reaktion. Die Salze des Ammoniaks, Baryts, Strontians, Kalks der Magnesia, Thonerde und des Manganoxyduls sind mehr oder minder im Wasser auflöslich. Das korksaure Eisenoxydul stellt sich als ein weißer, das des Eisenoxyds als ein brauner Niederschlag dar. Das Zinn- und Zinksuberat bilden weiße Niederschläge.

Das korksaure Kobalt ist roth, das Kupfersalz grünlich blau, und das Uransalz gelblich; das weiße Queckssilberoxydul- und Silberoxydsalz sind beide unlöslich. Das Silbersuberat enthält:

Korksäure	987,1	40,4
Silberoxyd	1451,6	59,6
	2438,7	100,0

Das korksaure Blei enthält:

Korksäure	987,1	41,5
Bleioxyd	1394,5	58,5
	2381,6	100,0

Beide Salze sind wasserfrei.

Suberon.

3053. Durch Destillation des korksauren Kalkes erhielt Boussingault das Suberon, aber noch mit einem Kohlenwasserstoff gemengt. Es ist ein ölartiger Körper.

Flechtensäure.

Synon. Lat. Acidum lichenicum. Franz. Acide lichénique.

Pfaff, Schweiggers neues Journ. XVII, 476.

3054. Die Flechtensäure wurde 1826 von Pfaff entdeckt in der isländischen Flechte (Moos). Man digerirt dieselbe mit Wasser, und giebt diesem 2 Quint kohlensaures Kali auf 1 Pfund Flechte zu. Die erhaltene Auflösung wird fast vollständig mit Essig neutralisirt, dann filtrirt, und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag enthält eine Verbindung von Kalk und Bleioxyd mit Flechtensäure und andern Pflanzensubstanzen. Man filtrirt dann die Flüssigkeit wieder und läßt sie ruhig stehen. Nach einiger Zeit setzt sie eine andere minder zusammengesetzte Verbindung ab, welche nur aus Flechtensäure und Bleioxyd besteht. Man zersetzt diese durch Schwefelwasserstoff und erhält nun die Flechtensäure. Wird der erste Niederschlag gleichfalls mit Schwefelwasserstoff behandelt, so liefert er sauren flechtensauren Kalk, der durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht werden kann. Um die Flechtensäure daraus abzuscheiden, dürfte man denselben nur mit einer entsprechenden Menge Oxalsäure versetzen. Auch kann man dieses Salz durch kohlensaures Kali in neutrales flechtensaures Kali verwandeln; dieses läßt sich wiederum durch doppelte Wahlverwandtschaft in flechtensaures Blei umwandeln, welches dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Die Flechtensäure ist im Wasser und Alkohol auflöslich, und krystallisirt in prismatischen Nadeln. Erhitzt verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen oder eine Zersetzung zu erleiden. Ihre Dämpfe haben einen eigenthümlichen aromatischen Geruch.

Flechtensaure Salze oder Lichenate (Lichénates). Diese Salze sind gewöhnlich minder auflöslich als die schwammsauren Salze. 100 Th. Flechtensäure sättigen ein Quantum Oxyd, welches 16,95 Th. Sauerstoff enthält, was auf eine sehr einfach zusammengesetzte Säure hindeutet, die einer nähern Untersuchung werth ist.

Das flechtensaure Kali kryſtalliſirt in rechtwinklichen Säulen, zuweilen aber auch in feinen Nadeln und zarten Blättchen. An der Luft iſt es unveränderlich. Auch das Natron- und Ammoniaksalz liefern luftbeſtändige Kryſtalle.

Der flechtensaure Baryt und Strontian ſind im Waſſer faſt unauflöslich; ebenſo beſitzt das neutrale Kalkſalz ſehr wenig Löslichkeit und liefert einen nadelförmig kryſtalliniſchen Niederſchlag.

Das flechtensaure Eiſenoxyd hat Aehnlichkeit mit dem bernſteinſauren Salze; das Zinkoxyd- und Manganoxydulſalz ſind im Waſſer unlöslich. Die flechtenſauren Salzauflöſungen werden durch Magneſia-, Thonerde-, Beryllerde-, Kobalt-, Nickel-, Uran-, Kupfer-, Gold- und Platinſalze nicht gefällt.

Schwammſäure.

Synon. Lat. Acidum boleticum. Franz. Acide bolétique.

3055. Dieſe Säure, welche mit der Flechtenſäure faſt identiſch zu ſeyn ſcheint, wurde von Braconnot 1814 im Boletus pseudo-igniarius entdeckt, wo ſie mit Kali verbunden vorkommt. Man ſcheidet ſie daraus auf folgende Weiſe: nachdem man den Saft ausgepreßt hat, wird er bis zur Syrupsdicke abgedampft; man ſetzt nun Alkohol zu, welcher eine weiße Subſtanz daraus fällt, die man mit Weingeiſt auswäſcht. Es wird dieſelbe hierauf wieder in Waſſer aufgelöſt und die Auflöſung durch ſalpeterſaures Blei gefällt. Der Niederſchlag wird mit Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt, und liefert nun drei Säuren, nämlich Schwammſäure, Phosphorſäure und Pilzſäure (§. 3143.). Raucht man die Flüſſigkeit ab, und läßt ſie kryſtalliſiren, ſo erhält man die Schwammſäure in vierſeitigen Säulen, während die beiden übrigen Säuren in der Mutterlauge aufgelöſt bleiben. Dieſe Schwammſäure iſt jedoch noch nicht ganz rein; man löſt ſie deshalb wiederum in Alkohol auf und läßt ſie daraus kryſtalliſiren.

Sie ſchmeckt ſauer, ähnlich dem Weinſtein; die Kryſtalle ſind luftbeſtändig und löſen ſich in der 180fachen Menge

Waſſers von 20° und in dem 45fachen Gewichte Alkohols auf. Zwiſchen den Zähnen knirſchen ſie. Die Säure iſt übrigens flüchtig und giebt einen Sublimat, welcher ſich in Form eines feinen Pulvers oder in vierſeitigen Nadeln darſtellt.

Die freie Schwammſäure zerſetzt eine Anzahl Mineralſalze, wie z. B. die Eiſenoxydſalze, deren Baſis ſie gänzlich niederſchlägt; auch das ſalpeterſaure Silber gehört hierher, wovon der erzeugte Niederſchlag ſich aber in einem Ueberſchuß von Säure wieder auflöſt.

Obſchon die Schwammſäure große Aehnlichkeit mit der Flechtenſäure hat, ſo kann ſie doch nicht mit derſelben verwechſelt werden, weil die Mangan- und Eiſenoxydulſalze der Säuren ſehr weſentlich von einander ſich unterſcheiden.

Schwammſaure Salze oder Boletate (Boletates). Die Schwammſäure bildet mit dem Kali ein im Waſſer ſehr lösliches Salz, welches ſchwierig kryſtalliſirt und vom Alkohol nicht aufgelöſt wird; mit Baryterde liefert ſie ein ſauer ſchmeckendes kryſtalliſirbares Salz, welches ſowohl im Waſſer als in der Salpeterſäure wenig auflöslich iſt; das Kalkſalz kryſtalliſirt in vierſeitigen Säulen und löſt ſich nur in dem 100fachen Gewichte Waſſers auf.

Die ſchwammſaure Thonerde, ſo wie das Manganoxydul- und Eiſenoxydulboletat ſind im Waſſer auflöslich; dagegen iſt das ſchwammſaure Eiſenoxyd im Waſſer gänzlich unlöslich. Das Kupferſalz iſt wenig löslich das Blei- und Silberſalz aber ganz unauflöslich.

Die auflöslichen Boletate könnten zur Scheidung der beiden Eiſenoxyde oder auch wohl des Eiſenoxyds von Manganoxyd dienen, gerade ſo wie die bernſteinſauren und benzoeſauren Salze.

Kampherſäure.

Synon. Lat. Acidum camphoricum. Franz. Acide camphorique.

Brandes, Schweigger neues Journal VIII, 269. Liebig, Poggend. Ann. XX, 41. Dumas Poggend. Ann. XXIV, 581.

3056. Man bereitet dieſe Säure, indem man den Kampher mit dem zehenfachen Gewichte Salpeterſäure von 28 bis 30° Baumé, in einer mit Vorlage verſehenen Retorte behandelt. Die Deſtillationsprodukte werden wiederholt in die Retorte zurückgegeben, bis die Salpeterſäure endlich ſich nicht mehr in Stickſtofforyd verwandelt. Die Kampherſäure kryſtalliſirt dann beim Erkalten der Flüſſigkeit. Man wäſcht ſie mit etwas kaltem Waſſer aus und kryſtalliſirt ſie dann mehrere Male um, indem man ſie in kochendem Waſſer auflöſt.

Nach Liebig entbindet ſich nur Stickſtofforyd, während der Einwirkung der Salpeterſäure auf den Kampher, aber keine Kohlenſäure. Man kann aus dieſem Verhalten ſchließen, daß der Kampher nur orydirt wird, wenn er in Kampherſäure ſich verwandelt.

Ehe der Kampher ſich vollſtändig in Kampherſäure umwandelt, bilden ſich Produkte, welche zwiſchen beiden Subſtanzen ſtehen, und die man als kampherſaure Salze betrachten kann, ganz analog den ſalzähnlichen Oryden der Metalle.

Läßt man kalte Salpeterſäure auf den Kampher wirken, ſo erzeugt ſich ein Oel, welches zunächſt als eine Verbindung beider Körper mit einander angeſehen werden kann. Die Kampherſäure enthält:

20 At. Kohlenſtoff	764,32	oder	56,03
16 At. Waſſerſtoff	99,84		7,32
5 At. Sauerſtoff	500,00		36,65
Kampherſäure	1364,16		100,00

Dieſe Säure kryſtalliſirt in kleinen Nadeln, oder ſelbſt in größern Säulen. Sie ſchmeckt anfangs ſchwach ſauer und hintennach bitter. Bei gewöhnlicher Temperatur iſt ſie geruchlos, wird ſie aber gelinde erwärmt, ſo entwickelt ſie ſaure, ſtechende Dämpfe. Bei 37,5° ſchon zeigen ſich dieſe Dämpfe, und bei 63° ſchmilzt ſie; noch ſtärker erhitzt, ſublimirt ſie anfangs unverändert und deſtillirt nachher über, indem ſie zum Theil zerſetzt wird. Durch Salpeterſäure erleidet ſie keine weitere Veränderung. 100 Theile Waſſer löſen davon auf:

1,13	Th.	—	—	—	—	bei	12,5°
1,46	—	—	—	—	—	—	25
1,63	—	—	—	—	—	—	37,5
2,46	—	—	—	—	—	—	50
5,29	—	—	—	—	—	—	82,5
10,13	—	—	—	—	—	—	90
12,00	—	—	—	—	—	—	96

Der Alkohol löſt bei gewöhnlicher Temperatur reichlich ſein eigenes Gewicht, etwas mehr aber noch in der Wärme, davon auf. Der Schwefeläther löſt zwei Drittel ſeines Gewichtes bei 9° auf. Endlich iſt dieſe Säure auch in erwärmtem Terpentinöl löslich.

3053. Kampherſaure Salze oder Kamphorate (Camphorates). Die neutralen Kamphorate enthalten fünfmal mehr Sauerſtoff in der Säure, als in der Baſis. Die auflöslichen Salze haben faſt alle einen ſchwach bittern aromatiſchen Geſchmack. Die ſtarken Säuren wirken zerſetzend auf die Kamphorate und machen die Kampherſäure frei. Erhitzt man ſie in verſchloſſenen Gefäßen, ſo liefern ſie Waſſer, brenzliches Oel und Kohle bleibt als Rückſtand in der Retorte. Das Oel verdiente näher unterſucht zu werden, denn aus der Natur der Säure laſſen ſich die Erſcheinungen nicht voraus beſtimmen, welche ſeine Bildung begleiten. Werden die Kamphorate an der Luft erhitzt, ſo brennen ſie mit blauer oder zuweilen röthlicher Flamme.

Das kampherſaure Kali, Natron und Ammoniak ſind ſehr leicht löslich, zerfließen an der Luft und kryſtalliſiren nur ſchwierig. Im Alkohol ſind ſie auflöslich. Die Baryt-, Strontian-, Kalk-, Magneſia- und Manganoxydulſalze löſen ſich im Waſſer auf. Iſt nicht aller Kampher geſäuert worden, ſo hält die Kampherſäure noch etwas davon zurück und bildet minder auflösliche Salze.

Das kampherſaure Eiſenoxyd, Zinn, Zink, Uran, Kupfer, Blei, Silber und Queckſilberoxydul ſind entweder gänzlich unauflöslich, oder doch nur wenig löslich.

Kampherſaures Kali. Es kryſtalliſirt aus einer ſyrupdicken Auflöſung in kleinen zarten Nadeln. Bei mäßiger

Erwärmung zerfließen ſie in ihrem Kryſtallwaſſer und trocknen aus.

Kampherſaurer Kalk. Dieſes Salz bildet große ſchiefe vierſeitige Prismen, welche das fünffache Gewicht kaltes und viel weniger kochendes Waſſer zu ihrer Auflöſung erfordern. Sie enthalten:

1 At. Kampherſäure	1364,16	52,07
1 At. Kalk	356,03	13,58
16 At. Waſſer	899,84	34,35
	2620,03	100,00

Kampherſaures Kupfer. Es erſcheint dieſes Salz als ein grüner Niederſchlag, welcher bei langſamer Erhitzung anfangsblau wird, dann ſich grün färbt und zuletzt ſchwarz wird und eine Zerſetzung erleidet.

Kapitel V.

Fettsäuren (Acides gras.)

3058. Die Fettsäuren unterscheiden sich wesentlich von den bereits beschriebenen organischen Säuren schon durch ihre physikalischen Eigenschaften. Sind sie starr, so haben sie das Ansehen eines Fettes oder Wachses; sehr häufig besitzen sie krystallinische Beschaffenheit, sind sie aber liquid, so gleichen sie den fetten Oelen, ohne klebrig zu seyn. Auf Papier geben sie, gleich allen Fettsubstanzen, Flecken. Diejenigen dieser Säuren, welche bei gewöhnlicher Temperatur starr sind, schmelzen im Allgemeinen schon unter 100°, und haben nie nöthig, zu dem Ende über 130° erhitzt zu werden. Diejenigen Säuren, welche gewöhnlich liquid sind, haben zum Gefrieren mehr oder minder beträchtliche Kältegrade nöthig. Alle diese Säuren können verflüchtigt werden, wenigstens im luftleeren Raum oder in einem Gasstrom, und destilliren dann immer zum Theil über. Alle Fettsäuren sind im reinen Zustande farblos; sie sind spezifisch leichter als das Wasser, und lösen sich leicht in Alkohol und Aether, so wie in Fetten und ätherischen Oelen auf.

Die Fettsäuren enthalten viel mehr Kohlenstoff und Wasserstoff als nöthig ist, um mit dem darin enthaltenen Sauerstoff Kohlensäure und Wasser zu bilden. Sie entzünden sich leicht und brennen an der Luft mit rußender Flamme. An der Luft verändern sie sich in gewöhnlicher Temperatur nicht, oder nur sehr langsam. Durch Chlor werden sie zersetzt; noch hat man aber die hieraus hervorgehenden Produkte nicht untersucht. Die meisten Säuren wirken nicht auf die Fettsäuren ein. In der Hitze werden sie jedoch durch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt, wobei Wasser,

Kohlensäure und schwefliche Säure oder Stickstoffoxyd erzeugt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man Schwefelsäure und Salpetersäure mit vielen Fettsäuren in Berührung bringen, ohne daß diese Letzteren eine Veränderung erlitten; es findet nur eine einfache Auflösung statt, welche aber dem Anscheine nach als eine Verbindung zwischen diesen Säuren und der Schwefelsäure sich darstellt.

Alle Fettsäuren röthen das Lackmus, wenigstens wenn sie erhitzt werden. Sie besitzen stets eine große stöchiometrische Zahl, haben aber nur ziemlich schwachsaure Eigenschaften. Nichts desto weniger können sie doch in der Hitze die kohlensauren Salze vollständig zersetzen und die neutralen borsauren Salze in saure borsaure Verbindungen umwandeln. Als Chevreul versuchte, einige derselben durch fortgesetzte Berührung mit einer kochenden Auflösung eines kohlensauren Alkalis zu sättigen, beobachtete er, daß durch dieses Mittel die Fettsäuren nicht vollkommen neutralisirt werden, indem ein Theil davon in Form einer Emulsion in die Auflösung übergieng. Die flüchtigen Fettsäuren liefern in dieser Hinsicht verschiedene Resultate; gewöhnlich werden die kohlensauren Alkalien dadurch zersetzt.

Die meisten Fettsäuren finden sich nicht im freien Zustande in der Natur und werden gewöhnlich erst aus neutralen Fetten gewonnen, welche Verbindungen dieser Säuren mit organischen Basen zu seyn scheinen. Die Säuren, welche diese neutralen Fettkörper liefern, lassen sich daraus unter verschiedenen Umständen abscheiden, wovon später die Rede seyn wird, wie z. B. durch die Einwirkung kräftiger Mineralbasen, bei Anwesenheit des Wassers. Es bilden sich dann Verbindungen, welche als wahre Salze zu betrachten sind, indem sie aus der Vereinigung dieser Mineralbasen mit den Fettsäuren hervorgehen, während die organische Basis frei wird. Auf diese Weise erzeugt man mit Kali und Natron die Seifen, welche in der Hauswirthschaft und technisch angewendet werden, und die als Salze oder Verbindungen aus diesen Basen und Fettsäuren betrachtet werden können. Die Chemiker haben später Seifen überhaupt alle diejenigen Salze genannt, welche durch diese Säuren gebildet werden.

Die Operation, durch welche man aus den neutralen Fetten und Mineralbasen diese Verbindungen erzeugt, heißt Verseifung.

3059. Die Fettsäuren lassen sich in zwei verschiedene Klassen bringen. Die eine begreift diejenigen in sich, welche im Wasser gänzlich unlöslich sind und im luftleeren Raume nicht destillirt werden können; es sind dieß die eigentlichen fixen Fettsäuren; die andere Klasse schließt diejenigen Säuren in sich, welche sich im Wasser in größerer oder geringererer Menge auflösen und selbst bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt werden können; es sind die flüchtigen Fettsäuren. Diese verdampfen schon bei gewöhnlicher Temperatur und destilliren, wenn man sie mit einer großen Menge Wassers erhitzt, während die erste Klasse beide Eigenschaften entbehrt. Die Ricinsäure macht hievon jedoch eine Ausnahme.

Unter den eigentlichen Fettsäuren sind drei, welche eine besondere Erwähnung verdienen, weil sie den größten Theil aller Fette und Oele bilden: es ist dieß die Stearin-Margarin- und Oleinsäure. Das Rieinusöl liefert drei andere Säuren. In dem Lichen roccella und der Roßkastanie finden sich ebenfalls besondere Säuren, welche den vorigen zur Seite zu stellen sind. Endlich liefern nach Boudet diejenigen Fettsubstanzen, welche Stearin-, Magarin-, Oleïnsäure geben, nachdem sie durch salpetrige Säure eine Veränderung erlitten haben, eine neue Säure nämlich die Elaïdinsäure; das auf gleiche Weise veränderte Ricinusöl bildet besondere Seifen, aus welchen die Palminsäure ausgeschieden wurde.

Man kennt neun flüchtige Fettsäuren, und wahrscheinlich giebt es deren noch mehr. Es sind dieß die Säuren, welche den Fetten die eigenthümlichen Gerüche ertheilen, die beim Ranzigwerden derselben bemerkbar werden; in diesem Falle nämlich wird ein Antheil der Fettsäure frei.

Die fixen Fettsäuren haben keinen Geruch, und die Flecken, welche sie erzeugen, sind beständige. Nur die Salze, welche sie mit Kali, Natron und Ammoniak bilden, sind im Wasser auflöslich; auch zersetzt das kalte Wasser ihre Neu-

tralsalze mit alkalischer Basis. Man verhindert diese Wirkung, wenn man das Wasser mit etwas Alkali versetzt. Der Alkohol löst diese neutralen Salze unverändert auf, und kochender Schwefeläther kann ihnen einen Theil ihrer Säure entziehen. Die flüchtigen Fettsäuren haben alle Geruch. Die Flecken, welche sie auf dem Papier machen, verschwinden an offener Luft nach und nach. Auf der Zunge lassen sie beim Kosten einen weissen Fleck zurück. Fast alle diese Säuren sind in gewöhnlicher Temperatur flüssig, während unter den ersteren nur zwei sind, welchen diese Eigenschaft zukommt. Sie bilden eine weit größere Anzahl löslicher Salze, als die fixen Fettsäuren.

Die flüchtigen Fettsäuren nähern sich schon der Benzoesäure ziemlich, indem wir sie in diesem Kapitel an die Spitze stellen, wollen wir hierdurch die nahen Beziehungen andeuten, welche zwischen ihnen und den im vorigen Kapitel zuletzt aufgeführten Säuren existiren. Die Salze der Fettsäuren sind sanft und weich anzufühlen, besonders die der fixen Fettsäuren, und zersetzen sich leicht. Werden sie aus ihren Verbindungen mit Basen geschieden, so sind sie stets wasserhaltig; ihr Wassergehalt ist aber von der Art, daß dessen Sauerstoff demjenigen gleichkommt, welcher in der zur Bildung eines Neutralsalzes erforderlichen Oxydmenge enthalten ist.

3060. Es folgen hier diese verschiedenen Säuren:

Flüchtige Säuren:

Buttersäure,	Bocksäure,
Ziegensäure,	Delphinsäure,
Kuhsäure,	Fettsäure,
Sabadillsäure,	Baldrianfäure,
Crotonsäure.	

Fixe Fettsäuren:

Talgsäure,	Ricinus-Talgsäure,
Margarinsäure,	Ricinussäure,
Oelsäure,	Ricinus-Oelsäure,
Elaïdinsäure	Palminsäure,

Roccellsäure,	Aesculinsäure.

Butterſäure.

Synonym. Butyrinſäure. Lat. Acidum butyricum. Franz. Acide butyrique.

Chevreul, Recherches sur les corps gras, S. 115.

3061. Die Butterſäure findet man in Begleitung der Ziegen- und Kuhſäure in dem Verſeifungsprodukt der Butter. Auſſer der Fettſubſtanz, welche dieſe flüchtige Säure liefert, und welche man Butyrin genannt hat, exiſtirt in der Butter noch eine große Menge eines anderen Fettes, welches nur fire Fettſäuren giebt. Die gewöhnliche Butter enthält auch eine gewiſſe Menge Käſeſubſtanz, welche nicht zur Klaſſe der fetten Körper zu rechnen iſt. Um die Butter zu reinigen, erhält man ſie einige Zeit lang in einer Temperatur, welche 60° nicht überſteigen darf; die fremdartigen Stoffe ſetzen ſich nun am Boden des Gefäſſes ab. Man dekantirt das Fett, indem man es in ein anderes Gefäß gießt, welches warmes Waſſer von 40° enthält, mit welchem man es eine Zeit lang umrührt. Man läßt hierauf die gereinigte Butter auf der Oberfläche des Waſſers erſtarren.

Will man das Butyrin von einem großen Theil der andern Fettarten befreien, ſo muß man die Butter eine Zeit lang zwiſchen 16 und 19° zu erhalten ſuchen. Der minder leicht ſchmelzbare Antheil erſtarrt dann nach und nach und man kann das noch flüſſige Fett abgießen, in welchem das Butyrin enthalten iſt. Vom letztern ſondert man noch etwas Butter, wenn man es ungefähr bei 19° mit einem gleichen waſſerfreien Alkohol eine Zeit lang in Berührung läßt und umrührt. Das Butyrin wird größtentheils von dieſem aufgenommen und zwar immer noch mit etwas gewöhnlichem Butter. Im Rückſtand bleibt dann noch ein wenig Butyrin, was ſich nach dieſem Verfahren durchaus nicht gänzlich vermeiden läßt.

3062. Man verſeift nun das mehr oder minder gereinigte Butyrin, um ſich die Butterſäure, Ziegen- und Kuhſäure zu verſchaffen; zur Verſeifung von 10 Theilen Buty-

rin ſind 4 Th. Kalihydrat erforderlich und die Operation geht dann leicht von Statten. Die erhaltene Seife wird hierauf, nachdem man ſie in einer großen Menge Waſſers aufgelöſt hat, durch Weinſteinſäure oder Phosphorſäure zerſetzt, von welchen man einen Ueberſchuß hinzugiebt. Man filtrirt dann, um die ſich abſcheidenden fixen Fettſäuren zurückzuhalten, wäſcht dieſe aus und deſtillirt die filtrirte Flüſſigkeit, welche mit dem Waſchwaſſer vereinigt wird. In dem Deſtillationsprodukt finden ſich nun die drei genannten flüchtigen Säuren vereinigt. Man ſättigt dieſe Flüſſigkeit durch Baryt und dampft dann bei gelinder Wärme bis zur Trockne ab.

Der Rückſtand iſt eine Gemenge von butter-, kuh- und ziegenſauren Baryt; er dient zur Bereitung der drei Säuren, welche ſich darin mit Baryt geſättigt vorfinden. Behandelt man nun dieſes Gemenge nach und nach mit kleinen Mengen Waſſers, wie z. B. mit 277 Waſſer auf 100 des Seifengemenges, ſo erhält man verſchiedene Auflöſungen: die erſte Auflöſung enthält das am meiſten lösliche butterſaure Salz; die letzteren können blos das mindeſt lösliche Salz enthalten, nämlich den kuhſauren Baryt. Dasjenige Salz, welches eine mittlere Löslichkeit beſitzt, findet ſich beſonders in den Auflöſungen, welche man erhält, nachdem faſt alles butterſaure Salz weggeſchafft worden iſt. Die Zahl 277 giebt das Gewicht des Waſſers an, welches 100 Theile reiner butterſaurer Baryt zur Auflöſung erfordern; oder mit andern Worten 100 Th. Waſſer können 36 butterſauren, 8 ziegenſauren und eine 0,5 kuhſauren Baryt auflöſen. Man läßt die verſchiedenen Flüſſigkeiten, die man erhalten hat, kryſtalliſiren und löst dann die Kryſtalle auf ähnliche Weiſe auf; auf dieſe Weiſe trennt man die urſprünglich mit einander gemengten Salze immer mehr von einander.

Berzelius räth die Trennung dieſer drei Säuren auf folgende Weiſe zu bewerkſtelligen. Man zerſetzt ihre Verbindung mit Baryt, durch konzentrirte Phosphorſäure, dekantirt hierauf die ſich abſcheidende ölige Flüſſigkeit, und

schafft durch Aether den in der Auflösung verbleibenden Antheil von Fettsäuren weg. Den Aether destillirt man wieder bei 40° ab oder läßt ihn an der Luft verdunsten. Das Gemenge der drei Säuren wird mit einem gleichen Gewichte Wassers geschüttelt, welches die Buttersäure fast rein auflöst. Man scheidet nun den öligen Rückstand ab und behandelt ihn wiederholt mit Wasser; dadurch löst sich nun hauptsächlich die Ziegensäure auf. Die Kuhsäure bleibt zurück. Nach geschehener Scheidung thut man wohl, die unreinen Säuren mit Baryt zu behandeln und die erhaltenen Salze krystallisiren zu lassen.

Der buttersaure Baryt wird nun mit 63,36 Proz. konzentrirter Schwefelsäure und mit eben so vielem Wasser gemengt. Die sich abscheidende Buttersäure wird dekantirt und bei gelinder Wärme allein destillirt; hierauf mengt man sie mit dem gleichen Gewichte Chlorcalcium und destillirt sie, nachdem sie einige Tage damit in Berührung gewesen, aufs Neue.

Die Buttersäure kann auch vom Baryt durch Phosphorsäure geschieden werden, wenn man auf einem Theil des Salzes 1,32 Th. dieser Säure von 1,12 spez. Gew. giebt. Man sondert hierauf die Säure, indem man die Flüssigkeit mit Aether schüttelt. Der größere Theil läßt sich schon durch einfaches Abgießen trennen, nachdem man 0,12 Th. konzentrirte Phosphorsäure zugegeben hat; es bleibt aber stets eine kleine Menge Säure aufgelöst, welche man als Barytsalz wieder gewinnen kann, wenn man die Flüssigkeit durch diese Basis sättigt. Derselbe Fall findet statt, wenn man Schwefelsäure zur Zersetzung des buttersauren Baryts anwendet.

3063. Die Buttersäure ist eine klare farblose Flüssigkeit, welche mit einem ätherischen Oele Aehnlichkeit hat. Sie erstarrt erst bei 9° unter Null und kocht bei 100°. Durch Destillation erleidet sie keine Veränderung, außer wenn sie mit der Luft in Berührung ist. Bei 10° wiegt sie 0,9675. Sie riecht sauer und der ranzigen Butter ähnlich. Der Geschmack ist scharf und hintennach süßlich; zugleich erzeugt sie auf der Zunge einen weißen Fleck. Auf dem Papier macht

ſie Fettflecken, die allmählig wieder verſchwinden. Mit reinem Waſſer miſcht ſie ſich in allen Verhältniſſen, durch die Gegenwart einer verdünnten Säure aber vermindert ſich ihre Löslichkeit bedeutend. Durch einen brennenden Körper wird ſie ſogleich entzündet. Die Butterſäure iſt beinahe iſomeriſch mit der Korkſäure und beſteht nach Chevreul aus:

16 At. Kohlenſtoff . . .	612,16	oder	62,33
11 At. Waſſerſtoff . . .	68,64		7,09
3 At. Sauerſtoff . . .	300,00		30,58
1 At. waſſerfreie Säure .	980,80		100,00.

Die waſſerhaltige Säure dagegen beſteht aus:

1 At. waſſerfreier Säure . . .	980,80	oder	89,61
2 At. Waſſer	112,50		18,39
	1093,30		100,00.

3094. Butterſaure Salze oder Butyrate (Butyrates). Der Sauerſtoffgehalt der Säure in den neutralen butterſauren Salzen iſt dreimal größer als der des Oxydes. Es giebt auch baſiſche Salze, z. B. Drittel butterſaures Bleioxyd. Die trocknen butterſauren Salze ſind gewöhnlich geruchlos; im feuchten Zuſtand riechen ſie nach Butter; mit einer Säure in Berührung gebracht, entwickeln ſie einen der Butterſäure ganz eigenthümlichen Geruch. In der Hitze zerſetzen ſie ſich, und liefern Kohlenwaſſerſtoff, Kohlenſäure und ein nicht ſaures Oel von aromatiſchem Geruch, welches wahrſcheinlich irgend ein Kohlenwaſſerſtoff oder Butyron iſt. Als Rückſtand bleibt eine kohlige Subſtanz. Die neutralen butterſauren Salze ſind auflöslich; viele derſelben verlieren einen Theil ihrer Säure ſchon durch bloßes Abdampfen.

Butterſaures Kali. Es ſchmeckt ſüßlich und hintennach butterartig. Es iſt zerfließlich; 100 Th. Waſſer löſen bei 15° C. 125 Th. von dieſem Salze auf. Die konzentrirte Auflöſung kann noch viel Butterſäure auflöſen, ohne einen Geruch anzunehmen, und ohne die Fähigkeit zu erlangen, das kohlenſaure Kali zu zerſetzen, wenigſtens nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

Buttersaures Natron. Es ist minder zerfließlich als das Kalisalz.

Buttersaurer Baryt. Es kryſtalliſirt in langen plattgedrückten Säulen, welche fettglänzend ſind, wie friſche Butter riechen, und faſt eben ſo ſchmecken, und zugleich etwas alkaliſch reagiren. 100 Theile Waſſer von 10° löſen 36 Theile dieſes Salzes auf. In waſſerfreiem Alkohol iſt es wenig löslich; an der Luft unveränderlich; im luftleeren Raum verliert es aber 2,25 Proz. Waſſer, ohne jedoch undurchſichtig zu werden.

Buttersaurer Strontian. Man bereitet ihn wie das vorige Salz. Sein Geſchmack iſt derſelbe, und er kryſtalliſirt gleichfalls in langen, plattgedrückten Säulen. 100 Theile Waſſer löſen 3,33 bei 4° C. davon auf.

Buttersaurer Kalk. Kryſtalliſirt in Nadeln oder ſehr zarten, vollkommen durchſichtigen Prismen und gleicht den beiden vorigen Salzen. 100 Theile Waſſer von 15° löſen von dieſem Salze 17 Theile auf; minder löslich iſt es im warmen Waſſer, ſo daß die kalt bereitete Auflöſung beim Erwärmen ſo ſtark kryſtalliſirt, daß ſie faſt ganz erſtarrt.

Die erſtarrte Maſſe löſt ſich vollkommen wieder auf, wenn die Flüſſigkeit bis auf 16° wieder erkaltet. Um dieſe Erſcheinungen beſſer beobachten zu können, bringt man die Löſung in eine an der Lampe zugeſchmolzene Glasröhre. Erhitzt man anfangs den unteren Theil der Röhre dann den oberen, ſo ſieht man, daß die Kryſtallbildung unten beginnt und nach oben weiter fortſchreitet; ſo daß die Flüſſigkeit ſich endlich ganz verdickt. Taucht man die Röhre hierauf in kaltes Waſſer, ſo löſen ſich die Kryſtalle gänzlich wieder auf.

Zwei Theile buttersaurer Kalk und drei Theile buttersaurer Baryt im Waſſer aufgelöſt, geben beim freiwilligen Verdunſten octaedriſche Kryſtalle eines aus beiden butterſauren Salzen zuſammengeſetzten Doppelſalzes.

Buttersaures Blei. Das neutrale Salz kryſtalliſirt in feinen ſeidenglänzenden Nadeln; durch Abdampfen verliert es einen Theil ſeiner Säure, und verwandelt ſich leicht in wenig lösliches Drittel-buttersaures Blei, deſſen Auflöſung durch Kohlenſäure getrübt wird.

Buttersaures Kupfer. Es krystallisirt in 8seitigen Säulen. Seine Auflösung setzt bei 100° einen blauen Niederschlag ab, welcher sich schnell braun färbt.

Ziegensäure.

Synon. Kapronsäure. Lat. Acidum caprinum. Franz. Acide caproïque.

Chevreul, Recherches sur les corps gras p. 134.

3065. Man erhält die Ziegensäure aus ziegensaurem Baryt, dessen Bereitung bereits angegeben worden ist. Man gießt nämlich auf 100 Th. dieses Salzes 29,63 Th. Schwefelsäure, die man mit dem gleichen Gewichte Wassers verdünnt. Der größere Theil der Ziegensäure wird dadurch ausgeschieden. Man kann noch eine kleine Menge durch Zugabe einer neuen Dosis Schwefelsäure, welche der vorigen gleich kömmt, erhalten. Die abgegossene Ziegensäure wird dann 48 Stunden lang mit Chlorcalcium digerirt und nachher destillirt.

Die Ziegensäure ist ein leichtflüssiges, farbloses, sehr entzündliches Oel von saurem und stechendem Geschmack, welches hintennach noch süsser als die Buttersäure schmeckt, und dem Geruche nach mit der Essigsäure und dem Schweiße Aehnlichkeit hat. Ihr spec. Gew. ist 0,622 bei 26°. Bei 9 Grad unter Null erstarrt sie noch nicht. Zum Kochen bedarf sie eine Temperatur, die 100° übersteigt. An der Luft verdampft sie allmählig, und Wasser von 7° löst kaum 1,04 Proz. davon auf. Im wasserfreien Alkohol ist sie dagegen in allen Verhältnissen löslich. Die Ziegensäure enthält nach Chevreul

24 At. Kohlenstoff	—	917,28	oder	68,66
19 At. Wasserstoff	—	118,56		8,89
3 At. Sauerstoff	—	300,00		22,45
1 At. wasserfreie Ziegensäure		1335,84		100,00
1 At. wasserfreie Säure	—	1335,84	oder	92,23
1 At. Wasser	—	112,48		7,77
1 At. wasserhaltige Ziegensäure		1448,32		100,00

Ziegensaure Salze oder Caproate. (Caproates). In den neutralen ziegensauren Metallsalzen verhält sich der Sauerstoffgehalt der Basis zu dem der Säure wie 1 : 3. Diese Salze riechen und schmecken der Säure ganz ähnlich. Sie zersetzen sich in der Hitze und riechen dabei aromatisch. Die Löslichkeit dieser Salze steht im Allgemeinen zwischen der der buttersauren und kuhsauren Salze, die ihnen entsprechen.

Ziegensaures Kali. Es ist leicht löslich; wird die Auflösung langsam abgedampft, so erhält man eine durchsichtige Gallerte, welche in der Wärme sich trübt.

Ziegensaures Natron. Es trocknet zu einer weißen Masse ein.

Ziegensaurer Baryt. 100 Theile Wasser von $10\frac{1}{2}^{\circ}$ lösen 8 Theile dieses Salzes auf. Wenn diese Auflösung krystallisirt und die Temperatur übersteigt nicht 18°, so sind die Krystalle sechsseitige Tafeln, welche, der Luft ausgesetzt, weiß wie Talk werden. In mäßiger Hitze schmelzt der ziegensaure Baryt.

Ziegensaurer Kalk. Er krystallisirt in 4seitigen, glänzenden Tafeln, die in der doppelten Menge Wassers auflöslich sind.

Kuhsäure.

Synon. Kaprinsäure. Lat. Acidum vaccinum. Franz. Acide caprique.

Chevreul, Recherches sur les corps gras p. 143.

3066. Wenn man den kuhsauren Baryt vom buttersauren und ziegensauren geschieden hat, so mischt man 100 Theile dieses pulverisirten Salzes mit 83,6 Th. verglas'ter Phosphorsäure, welche in 240 Theilen Wassers aufgelöst worden, oder auch mit 47,5 Schwefelsäure, die man zuvor mit dem gleichen Gewichte Wassers verdünnt hat. Die Kuhsäure scheidet sich ab, und wird nun über Chlorcalcium destillirt, mit dem man sie zuvor längere Zeit in Berührung gelassen hat.

Die Kuhsäure krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 18° flüssig werden. Ihr spezifisches Gewicht beträgt bei

dieſer Temperatur 0,910. Sie deſtillirt unverändert in einer 100° noch überſteigenden Temperatur. Waſſer von 20° löſt kaum $\frac{1}{1000}$ ſeines Gewichtes davon auf; der Alkohol dagegen löſt ſie in allen Verhältniſſen auf. Sie hat einen Bockgeruch und riecht zugleich nach Schweiß.

Nach Chevreul enthält ſie:

39 At. Kohlenſtoff . . .	1357,9	oder	74,11	100
29 At. Waſſerſtoff . .	181,2		9,74	
3 At. Sauerſtoff . .	300,0		16,15	
1 At. waſſerfr. Kuhſäure	1839,1		94,21	100
2 At. Waſſer	112,5		5,79	
1 At. waſſerhalt. Säure	1951,6			

Kuhſaure Salze oder Caprate (Caprates). Der Sauerſtoffgehalt der Säure beträgt das Dreifache der Sauerſtoffmenge, welche in dem zu ihrer Sättigung erforderlichen Orydquantum enthalten iſt. Die feuchten Caprate riechen und ſchmecken nach ihrer Säure. In der Hitze zerſetzen ſie ſich, unter Verbreitung eines aromatiſchen, aber zugleich bockähnlichen Geruches, der von einem beſondern brenzlichen Oel herrührt.

Kuhſaurer Baryt. Er erfordert zu ſeiner Auflöſung das 200fache Gewicht Waſſer von 20°. Die aus der wäſſerigen Auflöſung ſich bildenden Kryſtalle verlieren beim Erhitzen 2,2 Proz. an Gewicht, ohne daß ſich ihr Glanz vermindert. Dieſes Salz ſchmilzt, ehe es ſich zerſetzt. Es ſchmeckt bitter und alkaliſch. Die wäßrige Auflöſung deſſelben zerſetzt ſich nach und nach von ſelbſt.

Butyrin. (Butyrine).

Chevreul, Recherches sur les corps gras, p. 192.

3067. Chevreul bezeichnet mit dieſem Namen die aus der Butter geſchiedene Fettſubſtanz, die ihm die drei vorher aufgezählten Säuren lieferte. Wahrſcheinlich iſt ſie nicht vollkommen rein, ſondern ein Gemenge verſchiedener Verbindungen. Nach Chevreul hat das Butyrin folgende Eigenſchaften.

Bei 19° ist es leichtflüssig und wiegt 0,908. Es ist fast immer gelb gefärbt, allein diese Farbe scheint ihm nicht eigenthümlich zu seyn, denn es giebt auch Buttersorten, welche ein beinahe ganz farbloses Butyrin liefern. Es riecht wie warme Butter und wird erst bei 0° starr.

Auf die Reagenspapiere wirkt das Butyrin nicht, löst sich im Wasser gar nicht, wohl aber in allen Verhältnissen in kochendem Alkohol von 0,822 spec. Gew. auf. Eine Auflösung von 20 Th. Butyrin in 100 Th. kochendem Alkohol schien sich beim Erkalten zu trüben, während 120 Th. Butyrin, in 100 Th. Alkohol aufgelöst, durchsichtig blieben. Wahrscheinlich ist die letztere Flüssigkeit als eine Auflösung des Alkohols in Butyrin zu betrachten.

Destillirt man eine, nur wenig Butyrin enthaltende, Alkoholauflösung, so wird dieses Fett sauer. Läßt man aber das saure vom Weingeist geschiedene, nicht überdestillirte Butyrin mit in Wasser eingerührter kohlensaurer Magnesia digeriren, so erhält man nur Spuren von buttersaurer Magnesia; es ist daher nur sehr wenig Säure frei geworden. Das also behandelte Butyrin reagirt nicht mehr auf Lackmus, und hinterläßt nach dem Einäschern keinen Rückstand.

Das Butyrin verseift sich leicht, und liefert dann nicht weniger als fünf Säuren, nämlich: Ziegensäure, Kuhsäure, Buttersäure, Margarinsäure, Oelsäure und endlich noch Glycerin oder Oelsüß. Geschieht die Verseifung durch Kali und zersetzt man die erhaltene Seife durch Phosphorsäure, so erhält man eine wäßrige Flüssigkeit und eine Schicht, welche aus Margarin- und Oelsäure besteht.

Wird die wäßrige Flüssigkeit destillirt, so liefert sie ein saures Produkt, welches die Buttersäure, Kuhsäure und Ziegensäure enthält; als fixer Rückstand bleibt das Oelsüß.

Sabadillsäure.

Synon. Lat. Acidum sabadillicum. Franz. Acide cévadique.

Pelletier und Caventou, Gilberts Annalen LXV. 355.

3068. Die Sabadillsäure wird aus dem Oele dargestellt, welches man aus dem Sabadillsaamen, der Frucht von

Veratrum sabadilla erhält. Man zieht diesen Saamen durch Aether aus, und scheidet diesen wieder durch Verdampfen oder Destillation ab. Das rückständige Oel wird durch Kali verseift, und die gewonnene Seife in sabadillsauren Baryt verwandelt, ganz auf die nämliche Weise, wie man bei Bereitung der Verbindungen der Baryterde mit der Buttersäure ꝛc. verfährt.

Das Barytsalz wird dann in einer Retorte durch Phosphorsäure, von der Konsistenz eines Syrups, zersetzt; die abgeschiedene Sabadillsäure sublimirt sich in weißen, perlmutterglänzenden Nadeln. Dem Geruche nach hat diese Säure Aehnlichkeit mit der Buttersäure; sie schmilzt bei 20° und erfordert zur Sublimation nur einige Grade mehr. Im Wasser, im Aether und Alkohol ist sie löslich.

Crotonsäure.

Synon. Jatrophasäure. Lat. Acidum crotonicum. Franz. Acide crotonique. Acide iatrophique.

Pelletier und Caventou, Buchner Repert. der Pharmazie VI, 300. Buchner, dessen Repert. f. d. Pharm. XIX, 185. XIV, 304. Brandes, dessen Archiv des Apoth. Ver. IV, 173. Kastner, dessen Archiv f. ges. Naturl. XVII, 125.

3069. Man bereitet diese Säure aus dem Granatillsaamen, indem man das Oel dieses Saamens durch Aether oder Alkohol auszieht, und dann dasselbe Verfahren befolgt, wie bei Darstellung der Delphinsäure, Bocksäure u. s. w. Dieses Oel läßt sich sogar verseifen, wenn man den ausgehülsten und gestoßenen Saamen mit Aetzkali kocht. Man zersetzt den crotonsauren Baryt durch syrupdicke Phosphorsäure in einem Destillirapparat, dessen Vorlage bis zu 5° unter Null abgekühlt werden muß.

Die Crotonsäure ist ölartig, und erstarrt bei 5° unter Null. Sie verflüchtigt sich schon merklich bei 2 bis 3 Grad unter Null, und verbreitet dann einen durchdringenden, eckelerregenden Geruch, der Augen und Nase reitzt. Ihr Geschmack ist scharf, verursacht Entzündungen und wirkt giftig.

Crotonsaure Salze oder Crotonate. (Crotonates). Sie sind sämmtlich geruchlos.

Das crotonsaure Kali krystallisirt in rhomboidalen Prismen, welche an der Luft sich nicht verändern und in Alkohol von 0,85 schwierig auflöslich sind.

Der crotonsaure Baryt ist in Wasser und Alkohol sehr löslich. Das Magnesia-Crotonat löst sich dagegen im Wasser nur sehr wenig auf.

Das schwefelsaure Eisenoxydul wird durch ein auflösliches Crotonat isabellgelb gefällt; dagegen liefern die Kupfer-, Blei- und Silbersalze weiße Niederschläge mit crotonsaurem Ammoniak.

Bocksäure.

Synon. Hircinsäure. Lat. Acidum hircicum. Franz. Acide hircique.

Chevreul, a. a. O. p. 151.

3070. Man verseift vier Theile Bock- oder Hammeltalg mit 1 Th. Aetzkali und 4 Theilen Wasser. Die verdünnte Auflösung der Seife wird dann mit Phosphorsäure oder Weinsteinsäure zersetzt; und man verfährt genau auf dieselbe Weise, als wenn man das Gemenge von buttersaurem, kuhsaurem oder ziegensaurem Baryt darstellen will.

Man erhält so den bocksauren Baryt, welchen man zersetzt, indem man ihn mit gleichen Mengen Schwefelsäure und Wasser destillirt. Die Bocksäure schwimmt dann in der Vorlage auf der Flüssigkeit, und wird jetzt mit Chlorcalcium destillirt.

Diese Säure ist selbst bei 0° noch liquid, wenig im Wasser löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol. Sie röthet das Lackmuspapier, und riecht theils nach Essigsäure, theils bockartig. Am deutlichsten zeigt sich dieser Geruch im bocksauren Ammoniak.

Bocksaure Salze oder Hirciate. (Hirciates). Man kennt diese Salze noch sehr wenig, und Chevreul schloß nur aus einem Versuche, den er mit einer sehr kleinen Menge bocksauren Baryt anstellte, daß in einem neutralen Hirciate

das mit 100 Th. Säure verbundene Oxyd 8,13 Th. Sauerstoff enthalte.

Bocksaures Kali. Es ist ein zerfließliches Salz.

Bocksaurer Baryt ist wenig im Wasser löslich.

Hirsin oder Hammeltalgfett.

Chevreul a. a. O. p. 195.

3071. Noch hat man dieses Fett nicht in solcher Menge dargestellt, um es so genau wie das Thranfett und Butterfett untersuchen zu können. Ein wesentlicher Charakter desselben ist, daß es beim Verseifen Bocksäure liefert. Es findet sich im Bock- und Hammeltalg und bildet mit dem Olein den flüchtigen Theil des Talges. Im Alkohol ist es weit löslicher als das Olein.

Delphinsäure.

Synon. Lat. Acidum phocaenicum. Franz. Acide phocénique oder delphinique.

Chevreul a. a. O. p. 99.

3072. Man gewinnt diese Säure aus der Seife, welche mittelst Kali aus dem Thran des Delphins (Delphinus globiceps) oder noch besser aus demjenigen Antheil dieses Thrans, welcher in der Kälte in einem höchstens gleichen Gewicht kalten, etwas mit Wasser verdünnten Alkohols aufgelöst bleibt, bereitet wird. Man stellt daraus zuerst den delphinsauren Baryt dar, und zersetzt diesen dann, indem man auf 100 Th. des Salzes 205 Th. aufgelöste Phosphorsäure von 1,12 spez. Gew. oder 33,4 konzentrirte Schwefelsäure anwendet, die mit dem doppelten Gewicht Wassers verdünnt worden. Es scheidet sich dann fast alle Delphinsäure aus der Flüssigkeit ab, und die kleine Menge, welche noch aufgelöst bleibt, kann mit viel Wasser gemengt, durch Destillation erhalten werden.

Chevreul fand die Delphinsäure in dem Wallrath und in den Beeren des Schneeballenstrauchs (Viburnum opulus).

Die Delphinsäure hat Aehnlichkeit mit einem flüchtigen Oel, und ist noch bei 9° unter Null flüssig. In freier Luft

verflüchtigt sie sich ziemlich schnell, obgleich ihr Siedepunkt 100° übersteigt. Bloß bei Abschluß der äußern Luft destillirt sie unverändert über. Sie riecht stark und zwar nach Essigsäure, ranziger Butter oder altem Delphinthran. Ihr Geschmack ist brennend und hinterläßt einen ätherischen Geschmack nach Reinettenäpfeln. Das spec. Gewicht ist 0,932. Wasser löst bei 30° nur $\frac{1}{18}$ seines Gewichtes davon auf; Alkohol von 0,795 mischt sich in allen Verhältnissen damit. Kommt die wäßrige Auflösung mit etwas Luft zusammen, so findet eine Zersetzung statt, und es nimmt dieselbe den Geruch des mit Fischthran zugerichteten Leders an. Phosphorsäure scheidet aus dieser Auflösung den größten Theil dieser Säure ab. Nach Chevreuls Analyse scheint die Delphinsäure zu enthalten:

20 At. Kohlenstoff . . .	765,20	oder:	66,02
15 At. Wasserstoff . . .	93,80		8,10
3 At. Sauerstoff . . .	300,00		25,88
1 At. wasserfr. Delphinsäure	1159,00		100,00

Die wasserhaltige Säure besteht aus

1 At. wasserfreier Säure . .	1159,00	oder:	91,15
2 At. Wasser	112,48		8,85
1 At. wasserhaltige Säure	1271,48		100,00

Delphinsaure Salze oder Phocenate (Phocénates). In diesen Salzen beträgt der Sauerstoffgehalt der Basis den dritten Theil der in der Säure enthaltenen Sauerstoffmenge. Die Phocenate sind geruchlos, selbst wenn sie bis 100° erhitzt werden; allein unter Mitwirkung der Wärme ist selbst schon die Kohlensäure fähig, sie zu zersetzen, und dann entwickeln sie den eigenthümlichen Geruch nach Delphinsäure.

Erhitzt man sie an der Luft, so liefert sie eine aromatisch riechende Substanz, die sich auch durch bloße Destillation der Delphinsäure schon erzeugt. Die delphinsauren Salze liefern bei der Destillation ein in Kali unlösliches, stark riechendes Oel, welches Phocenon oder irgend ein Kohlenwas-

ferstoff seyn muß. Alle neutralen Phocenate sind im Wasser löslich.

Delphinsaures Kali. Man erhält es durch Zusammenbringen der Delphinsäure mit kohlensaurem Kali. Es hat einen stechenden süßlichen, hintennach alkalischen Geschmack. Es deliquescirt stark; seine Auflösung verliert durch Abdampfen leicht etwas Säure; auch das delphinsaure Natron ist zerfließlich.

Delphinsaurer Baryt. Er krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden Säulen und reagirt schwach alkalisch. An der Luft verwittert er und verliert 2,44 Prozent Wasser. Er löst sich in dem Doppelten seines Gewichts Wasser von 15° auf; bedarf aber nur das gleiche Gewicht Wasser von 20° zur Auflösung. Eine verdünnte Auflösung zersetzt sich nach und nach von selbst und verbreitet einen Geruch nach altem Käse, indem sich kohlensaurer Baryt und schleimige Flocken absetzen.

Delphinsaurer Strontian. Dieses Salz ist zerfließlich.

Delphinsaures Blei. Das Neutralsalz ist im Wasser sehr löslich und verwandelt sich leicht beim Abdampfen seiner Auflösung in Drittel-delphinsaures Blei; dieses basische Salz ist im Wasser sehr wenig löslich und seine Auflösung wird schon durch die Kohlensäure der Luft getrübt.

Thranfett (Phocénine).

Chevreul a. a. O. p. 190.

3073. Das Thranfett ist bei 17° sehr flüssig. Sein spezifisches Gew. ist 0,954. Es besitzt einen schwer zu beschreibenden Geruch, in welchem man jedoch etwas Aetherähnliches, gemengt mit dem Geruche der Delphinsäure erkennt. Auf die Pflanzenpapiere reagirt es nicht. Der Alkohol löst es in der Siedhitze in großer Menge auf. Destillirt man eine sehr verdünnte Alkohollösung, so erhält man Thranfett, welches das Lackmus röthet; allein die Menge der frei gewordenen Säure ist sehr gering, wovon man sich

überzeugt, wenn man das Thranfett mit Magnesia behandelt. 100 Theile Thranfett mit Kali verseift gaben:

Trockene Delphinsäure . .	32,82	106,82.
Oelsüß	15,00	
Wasserhalt. Oleinsäure . .	59,00	

Man erhält das Thranfett, indem man den Thran des Delphins mit kochendem Alkohol behandelt, so daß er sich auflöst. Beim Erkalten setzen sich die gewöhnlichen Fette ab, und das Thranfett konzentrirt sich im Alkohol, woraus man es durch Abdampfen gewinnt. Löst man es aufs Neue in schwachem Alkohol auf, so sondert sich zwar eine Fettsubstanz daraus ab, allein es läßt sich auf diese Weise nicht gänzlich davon reinigen.

Fettsäure.

(Acide sébique, oder Acide sébacique von Thenard).

3074. Diese Säure wurde von Thenard entdeckt. Man erhält sie, wenn man einige Kilogrammen Talg der Destillation unterwirft, und das Produkt mit kochendem Wasser behandelt, welches die Fettsäure aufnimmt. Die wäßerige Flüssigkeit, nachdem sie erkaltet und dekantirt worden, wird mit essigsaurem Blei behandelt, welches sogleich einen Niederschlag von fettsaurem Blei erzeugt. Nachdem dieses ausgesüßt und getrocknet ist, wird es durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die frei gewordene Fettsäure löst sich sehr leicht auf, wenn man die Flüssigkeit kochen läßt, und krystallisirt beim Erkalten wieder daraus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt man sie gänzlich von Schwefelsäure; diese Säure ist geruchlos, und fast ebenso ganz geschmacklos, röthet aber das Lackmus. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln mit Perlmutterglanz. Erhitzt schmilzt sie und verflüchtigt sich; im warmen Wasser ist sie leichter löslich als im kalten und wird auch vom Alkohol aufgenommen. Gießt man eine starke Säure in ein konzentrirtes fettsaures Salz, so fällt Fettsäure nieder. Diese enthält:

C^{10} . .	765,20	65,69
H^{16} . .	100,00	8,58
O^3 . .	300,00	25,73
Wasserfreie Fettsäure	1165,20	100,00

Die wasserhaltige Säure enthält ein Atom Wasser.

Fettsaure Salze. Das fettsaure Kali, Natron und Ammoniak sind auflöslich; dagegen aber sind die Blei-, Queckſilber- und Silbersalze dieser Säure unlöslich.

Baldriansäure.

Synon. Valeriansäure. Lat. Acidum valerianicum. Franz. Acide valérique oder valérianique.

Grote Brandes Archiv f. d. Pharm. XXXIII, 160. XXXVIII, 1. — Pentz, ebend. XXVIII, 3. — Trommsdorff, neues Journ. der Pharm. XXIV. 1, 134. Winkler, Buchner Rep. XXXXIV, 180. Trautwein, Kaſtners Archiv f. Ch. u. Met. VIII. 281 u. 459.

3075. Man gewinnt dieſe Säure aus der Baldrianwurzel, indem man ſie mit Waſſer der Deſtillation unterwirft. Es geht in die Vorlage Waſſer und ein Oel über, welche beide Baldriansäure enthalten. Das Waſſer wird durch kohlenſaures Kali geſättigt, und das Oel mit Aetzkali geſchüttelt. Die wäßrigen Flüſſigkeiten werden hierauf vereinigt und durch Abdampfen konzentrirt; auf die konzentrirte Salzmaſſe wird dann ſo viel Schwefelſäure gegoſſen, als zur Sättigung des Alkalis erforderlich iſt, und das Ganze bis zur Trockne deſtillirt. Man erhält nun in dem Recipienten eine Auflöſung von Baldriansäure in Waſſer, auf welcher die übrige Säure als ein öliges Hydrat ſchwimmt.

Trommsdorff räth, das saure Oel mit kohlenſaurer Magneſia zu deſtilliren. Das Oel geht als neutrale Flüſſigkeit über, und es bleibt baldrianſaure Magneſia in der Retorte, der man gerade ſo viel Schwefelſäure zugiebt, als die Magneſia erfordert, wodurch dann die Baldriansäure abgeſchieden wird. Ueber Chlorcalcium darf dieſe Säure nicht deſtillirt werden, weil ſie dadurch zerſetzt würde.

Die wasserhaltige Baldriansäure kocht bei 132° und erstarrt noch nicht bei 21° unter Null. Ihr spec. Gewicht ist 0,944 und nach Trautwein nur 0,930. Sie brennt mit helleuchtender Flamme, und macht auf Papier Fettflecken, welche wieder bei gelindem Erhitzen verschwinden.

Diese Säure ist ölartig, farblos, löst sich in der 30fachen Menge Wassers, in allen Verhältnissen aber in Alkohol und Aether auf. Terpentinöl löst nur wenig davon auf. Ihr sauerer und stechender Geruch theilt sich allen Baldrian-Präparaten mit. Sie schmeckt sauer und erzeugt auf der Zunge einen weißen Fleck. Nach Essling enthält die Baldriansäure:

20 At. Kohlenstoff . .	765,20	59,3
20 At. Wasserstoff . .	125,00	9,7
4 At. Sauerstoff .	400,,00	31,0
1 At. wasserhalt. Säure	1290,20	100,0
20 At. Kohlenstoff . .	765,20	64,9
18 At. Wasserstoff . .	112,50	9,5
3 At. Sauerstoff . . .	300,0	25,6
1 At. wasserfreie Säure	1177,70	100,0

Diese Säure zersetzt nicht allein die kohlensauren Salze, sondern treibt sogar die Benzoesäure aus ihren Verbindungen.

Baldriansaure Salze oder Valerate. (Valérates). Alle bekannten, neutralen baldriansauren Salze sind im Wasser auflöslich, und besitzen einen eigenthümlichen Geschmack.

Das Kali- und Natron-Valerat sind zerfließlich. Die sehr konzentrirten Auflösungen nehmen beim Erkalten gallertartige Konsistenz an.

Der baldriansaure Baryt trocknet beim Abdampfen aus, ohne zu krystallisiren; er zerfließt an der Luft nicht.

Die Valerate des Kalks und der Magnesia krystallisiren in kleinen Nadeln; das letztere Salz zeichnet sich durch seinen zuckersüßen Geschmack besonders aus.

Das baldriansaure Blei setzt sich, bei langsamem Abdampfen seiner Auflösung, in blättrigen Krystallen ab. Wird die Solution aber schnell konzentrirt, so nimmt sie Syrupskonsistenz an und wird beim Erkalten dick wie Terpentin.

Das baldriansaure Queckſilberoxyd löst in der Siedhitze einen Ueberschuß der Basis auf, läßt aber beim Erkalten ein basisches Salz fallen.

Das durch doppelte Wahlverwandtschaft erhaltene baldriansaure Silber erscheint in käsigen Flocken, welche nach einigen Tagen in eine krystallinische Masse sich verwandeln. Es löst sich in Wasser auf und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel bei gelindem Abdampfen in glänzenden Blättchen wieder ab.

Es leuchtet ein, daß die baldriansauren Salze noch genauer zu studiren sind. Was die Säure selbst betrifft, so möchte erst noch zu untersuchen seyn, ob sie nicht durch einfache Oxydation des Baldrianöls entsteht, wofür die stöchiometrische Formel dann $C^{20}H^{20}O^2$ wäre, was Aehnlichkeit mit der Zusammensetzung des wasserhaltigen Terpentinöls $C^{20}H^{16}+H^4O^2$ hätte, welches Blanchet und Sell analysirt haben. Meine Analyse stimmt aber nicht mit der ihrigen überein. Uebrigens stünde sonach doch das Baldrianöl in sehr einfacher Beziehung zu dem Terpentinöl, weil letzteres das erstere durch bloße Absorption des Wassers zu erzeugen vermag.

Die nähere Beziehung, in welcher die ätherischen Oele zu den flüchtigen Fettsäuren zu stehen scheinen, zeigt, daß die Anzahl der letzteren in der Folge sehr beträchtlich werden kann, und beweist ferner, daß diese Körper der Benzoesäure angereiht werden müssen, wie bereits früher erwähnt worden; übrigens darf man wohl mit Recht zwischen der Baldriansäure und dem Baldrianöl ähnliche Verhältnisse annehmen, als diejenigen sind, welche zwischen der Benzoesäure und dem Bittermandelöl existiren.

Talgsäure.

Synon. Stearinsäure. Lat. Acidum stearicum. Franz. Acide stéarique.

Chevreul, a. a. O. p. 21. Braconnot, Ann. de Chim. XCIII, 250. Gusserow, Berl. Jahresbericht. Jahrg. XXX, 2, 1.

5076. Der Name dieser Säure wird von dem griechischen Wort στεαρ, Talg, hergeleitet, theils weil sich dieselbe in großer Menge bei der Verseifung des Talges bildet, theils aber auch, weil sie am meisten zur festen Konsistenz der Fettsubstanzen beiträgt. Sie ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 70° C. und krystallisirt beim Erstarren in glänzenden, verworren durch einander gewachsenen Nadeln. Sie röthet Lackmus, wenn sie erwärmt wird. In kochendem Alkohol löst sie sich in jedem Verhältniß auf; sehr konzentrirte Auflösungen setzen bei mäßigem Erkalten anfangs perlmutterartig glänzende Blättchen ab, zuletzt aber erstarrt die ganze Masse.

In einem gleichen Gewichte Aether löst sie sich vollständig auf und krystallisirt daraus wieder beim Erkalten.

Destillirt man die Säure unter gewöhnlichem Luftdruck, so wird eine kleine Menge davon zersetzt. Im luftleeren Raume destillirt sie unverändert über. Sie entzündet sich und brennt an der Luft gleich dem Wachse.

Die Stearinsäure löst sich auch in Schwefelsäure auf, mit welcher sie eine Verbindung eingeht, die durch Wasser im krystallisirten Zustande gefällt wird. Beide Säuren zersetzen sich in der Hitze wechselseitig. Die Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, löst sie aber in der Wärme auf und bildet dann eine neue Säure aus ihr.

Die Talgsäure ist unter den drei Säuren, welche die gewöhnlichen Fette liefern, minder schmelzbar, und auflöslich in den verschiedenen Auflösungsmitteln; ferner sind ihre Salze ebenfalls weniger schmelzbar, härter und minder löslich als die entsprechenden margarin- und ölsauren Salze.

Am besten läßt sich die reine Stearinsäure darstellen, wenn man doppelt stearinsaures Kali, während des Kochens mit Wasser, durch Salzsäure zersetzt.

Von der noch anhängenden Säure wird sie durch Waschen mit warmem Wasser gereinigt, dann in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus sie wieder beim Erkalten krystallisirt;

man kann zu diesem Zwecke auch das neutrale Stearat statt des sauren anwenden, und weiter unten wird gezeigt werden, daß diese Salze sich sogleich bilden, wenn das Stearin verseift wird.

Nach Chevreul enthält diese Säure:

140 At. Kohlenstoff	5356,4	oder	80,02
134 At. Wasserstoff	837,6		12,51
5 At. Sauerstoff	500,0		7,47
2 At. Säure	6694,0		100,0

Die wasserhaltige Säure besteht aus:

1 At. Säure	3347,0	oder	96,7
2 At. Wasser	112,5		3,3
	3459,5		990

Diese Säure wird nicht allein in Verbindung mit Alkalien als Seife angewendet, sondern auch im freien Zustande mit Margarinsäure gemischt; man verfertigt die schönsten Kerzen daraus, welche den Wachskerzen an Weiße gleich kommen, dem übrigen Aussehen nach aber mehr den Talglichtern ähnlich sind. Man wendet diese Fettsäure bald für sich allein, bald mit Wachs gemischt an.

3077. Talgsaure Salze oder Stearate (Stearates). In den neutralen Stearaten, gleichwie in den Phosphaten, ist der Sauerstoffgehalt der Säure zwei und ein halb Mal größer als der des Oxydes.

Talgsaures Kali. Das Neutralsalz schmeckt schwach alkalisch. An der Luft ist es unveränderlich und schmelzt bei 100° noch nicht. 1 Th. desselben löst sich in 6½ Th. absoluten kochenden Alkohols auf, und in 10 Th. Weingeist von 0,821 bei 66°. Die Auflösung trübt sich bei 55° und erstarrt bei 38°.

In der Kälte löst der Alkohol nur 0,00432 seines Gewichts davon auf. Das Wasser zersetzt das talgsaure Kali, indem es ihm einen Theil seiner Basis entzieht. Bringt man aber dieses Salz mit der 40 bis 50fachen Menge Wassers zusammen, so löst es sich in der Siedhitze darin auf. Beim Erkalten wird die Auflösung schleimig, in Folge einer eintretenden Zersetzung, welche noch befördert wird, wenn man der

kochenden Auflösung noch 40 — 50fache Menge Wassers beifügt. Es setzt sich dann doppelt-talgsaures Kali in krystallinischen Blättchen ab. Derselbe Erfolg findet statt, wenn man zur Alkohollösung viel Wasser giebt, oder wenn man auf 1 Th. krystallisirten Salzes 3000 bis 5000 Th. kaltes Wasser gießt. In diesen Fällen hält das Wasser nur Kali mit Spuren von Stearinsäure zurück. Läßt man im Gegentheil Aether mit talgsaurem Kali kochen, so entziehen 100 Th. desselben diesem Salze 0,16 doppelt-talgsaures Kali, und die Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten nicht.

Das talgsaure Kali besteht aus:

1 At. Talgsäure . .	3347,00	oder	85,04
1 At. Kali	589,91		14,96
	3936,91		100,00

Man erhält es, wenn man 2 Th. Stearinsäure, 2 Th. Aetzkali mit 40 Th. Wasser, oder auch 1 Th. doppelttalgsaures Kali mit 1 Th. Kali digerirt. Während des Erkaltens scheidet sich dann das neutrale Salz in Körnern ab, und es bleibt Aetzkali in der Flüssigkeit. Man nimmt nun das Salz heraus, und löst es in der 15 bis 20fachen Menge kochenden Alkohols von 0,821 spec. Gew. auf. Beim Erkalten krystallisirt es daraus in glänzenden Blättchen. Man kann das talgsaure Kali auch durch Behandlung der Kaliseife mit Alkohol erhalten. Um diese aber zu bereiten, bringt man in eine Abdampfschale 100 Th. Schöpsentalg, (oder in Ermanglung desselben Schweinsfett oder Rindstalg), 100 Th. Wasser und 25 Th. Aetzkali; man erhitzt alles zusammen bis ungefähr 100°, giebt während der Operation immer so viel Wasser wieder hinzu, als verdampft, und rührt beständig dabei um. Die Verseifung hat stattgefunden, wenn alles Fett verschwunden ist, und man nur eine homogene Auflösung hat; diese ist dann ein Gemenge von talgsaurem, ölsaurem und margarinsaurem Kali. Man behandelt dieses nun mit Alkohol, welcher das talgsaure Kali und das margarinsaure und ölsaure Salz entweder aufnimmt oder zurückläßt. Die sauren Salze lassen sich dagegen leichter von einander scheiden.

Doppelt-talgsaures Kali. Man löst 1 Th. Seife deren Bereitung so eben beschrieben worden, in 6 Th. Wasser unter Mitwirkung der Wärme auf, und giebt dann zur Auflösung 50 bis 60 Th. kaltes Wasser. Es setzt sich eine perlmutterglänzende Masse ab, die aus doppelt-talgsaurem und doppelt-margarinsaurem Kali besteht. Fügt man hierauf abermals Wasser zu, so kann man noch ein neues Quantum dieser Salze gewinnen, das nun aber schon mit doppelt-ölsaurem Kali gemengt ist. Man löst diese Krystalle in der 20 bis 24fachen Menge warmen Alkohols von 0,82 auf, und aus dieser Auflösung setzt sich dann beim Erkalten das Bistearat ab, welches nun von Bioleat und größtentheils auch von Bimargarat frei ist. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren wird es vollkommen gereinigt; seine Reinheit läßt sich daran erkennen, daß die daraus abgeschiedene Säure erst bei 70° schmilzt.

Das Kalibistearat bildet silberglänzende Schuppen, die geruchlos sind, sich sanft anfühlen, und bei 100° noch nicht schmelzen. Kaltes Wasser verändert dieses Salz nicht, aber durch viel kochendes Wasser kann es zersetzt werden, indem es ihm Alkali entzieht und es in Quadristearat umwandelt. Der Aether verwandelt es in der Siedhitze in ein neutrales Stearat, das als Rückstand bleibt, und in Stearinsäure, welche sich mit Spuren von Kali auflöst. 100 Th. absoluter Alkohol lösen in der Siedhitze 27 Th. doppelt-stearinsaures Kali auf, halten aber bei 24° nur 0,36 Th. davon zurück. Ein kleiner Antheil dieses Salzes wird durch den Weingeist sogar zersetzt, der mit dem Bistearat etwas Stearinsäure auflöst. Das in Alkohol aufgelöste Bistearat reagirt nicht auf die Pflanzenfarben. Mit etwas Wasser aber in Berührung gebracht, zeigt es saure Reaction. Durch große Mengen Wassers wird es zersetzt, und es fällt ein Quadristearat nieder, während die Auflösung alkalisch wird; es wird sonach hierdurch eine entgegengesetzte Reaction ausgeübt. Das doppelt-talgsaure Kali besteht aus:

2 At. Stearinsäure	6694,00	oder	90,53
1 At. Kali . . .	589,91		7,96
2 At. Wasser . .	112,50		1,51
	7396,41		100,00

Vierfach-talgsaures Kali. Dieses Salz schwillt im Wasser auf, ohne sich aufzulösen. Im kochenden Wasser schmilzt es.

Talgsaures Natron. Die Talgsäure bietet mit Natron fast dieselben Erscheinungen dar, wie mit Kali. Der Alkohol, welcher in der Wärme $\frac{1}{25}$ neutrales talgsaures Natron aufgelöst hat, erstarrt beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse, welche sich nach und nach in glänzende durchscheinende Blättchen verwandelt, die etwas alkalisch schmecken. Es löst sich langsam und in äußerst geringer Menge im kalten Wasser auf. 100 Theile Alkohol von 0,821 lösen in der Siedhitze 5 Theile talgsaures Natron auf, bei 10° aber nur 0,2 Th. Der Aether, welcher mit diesem Salz gekocht wird, trübt sich beim Erkalten wieder, und hat jedoch nur 0,0015 davon aufgelöst, in welcher Auflösung ein Säureüberschuß vorhanden ist.

Talgsaurer Baryt. Man bereitet ihn durch doppelte Wahlverwandtschaft aus kochenden Auflösungen. Er ist pulverig, unlöslich, geruchlos und schmilzt bei hinreichend hoher Temperatur. Gleiches Verhalten zeigen der talgsaure Strontian und Kalk.

Talgsaures Bley. Das doppelt-talgsaure Blei ist gerade so zusammengesetzt wie das entsprechende Kalisalz. Es schmilzt bei 95—100°; der Alkohol löst ungefähr $\frac{1}{60}$ davon auf, in welcher Auflösung sich etwas mehr als 2 Antheile Säure gegen 1 Antheil Basis befinden. Der Aether entzieht ihm etwas Säure. Heißes Terpentinöl löst es in jedem Verhältniß auf.

Das neutrale Stearat ist im Terpentinöl ebenfalls in jedem Verhältniß auflöslich. Im Aether löst es sich nicht auf; dagegen in dem 80fachen Gewicht kochenden Alkohols. Es schmilzt bei 150°.

Das drittel-talgsaure Blei ist schmelzbar. Man bereitet es durch doppelte Wahlverwandtschaft; unmittelbar kann es nicht auf trocknem Wege dargestellt werden.

Stearon.

Bussy, Journ. de pharm. t. 19. pag. 643.

5078. Die Stearinsäure liefert, wenn sie mit dem vierten Theil Aetzkalk destillirt wird, einen dem Aceton ähnlichen Körper. Es ist derselbe das Stearon, welches zusammengesetzt ist aus

136 At.	Kohlenstoff	5203,36 oder	84,73
134 At.	Wasserstoff	837,50	13,63
1 At.	Sauerstoff	100,00	1,64
1 At.	Stearon	6140,86	100,00

Das Stearon schmilzt bei 86°; es ist minder löslich im Alkohol und im Aether als das Margaron. Das Stearon und Margaron geben eine schöne Flamme und schmelzen nur in höherer Temperatur, weshalb man sie mit Vortheil statt des Wachses, bei der Beleuchtung anwenden könnte; sie haben aber, wie die Margarin- und Stearinsäure den Nachtheil, im geschmolzenen Zustande etwas zu sehr flüssig zu seyn.

Stearin oder Talgstoff.

Chevreul, a. a. O. Braconnot, Ann. de Chim. XCIII, 337. Saussure, Schweigg. J. XXVIII, 389. Vogel, Ann. de Chim. XXXVIII, 154. Gusserow, Fechner Repert. d. org. Ch. I, 44. Lecanu, Ann. de Ch. et de Ph. LV, 192.

3079. Behandelt man bei gewöhnlicher Temperatur ein gewisses Quantum Hammeltalg so lange mit Aether, bis die Fettsubstanz ihr Volum nicht mehr vermindert, so besteht der Rückstand aus Stearin. Auch erhält man es, indem man auf Hammeltalg, der zuvor im Wasserbad geschmolzen worden, 5 bis 6 Volum Aether gießt, und dann das Gemenge erkalten läßt. Man preßt es dann stark aus, und erhält so einen Rückstand von festem Stearin, welches weiß, geruch- und geschmacklos erscheint.

Stark gepreßt, stellt es sich gleich dem Wallrath oder der Stearinsäure in kleinen glänzenden Blättchen dar. Geschmolzen und wieder erkaltet, ist es eine nicht krystallinische Masse, durchscheinend wie Wachs, aber viel spröder, denn

es läßt sich leicht pulvern. Sein Schmelzpunkt ist ungefähr 45° C; wird es stärker erhitzt, so kocht es und liefert, ohne sich merklich zu färben, ein festes Produkt, aus welchem man durch Pressen oder Krystallisation in Alkohol die Stearinsäure ausscheidet.

Der Alkohol, selbst wenn er ganz wasserfrei ist, löst es nur in der Wärme auf, und läßt es beim Erkalten in Form von schneeähnlichen Flocken fast gänzlich wieder fallen.

Kochender Aether löst es in großer Menge auf, aber bis auf 15° unter Null erkältet, enthält derselbe davon nicht mehr als $\frac{1}{115}$ seines Gewichtes.

Eine konzentrirte Aetzkaliauflösung löst das Stearin unter Beihilfe der Wärme auf, indem sich eine wahre Seife bildet, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Weingeist und Wasser löslich ist.

Zersetzt man die wäßrige Auflösung dieser Seife durch Salzsäure, so erhält man reine Talg- und Stearinsäure, welche sich vom Wasser abscheidet. In der von der Zersetzung der Seife herrührenden sauren Flüssigkeit, findet man eine gewisse Menge Glycerin oder Oelsüß. 100 Th. Stearin geben 96,8 Stearinsäure und 8 Th. Oelsüß. Das reine Stearin enthält:

146 At. Kohlenstoff . .	5586,00	78,02
140 At. Wasserstoff . .	875,00	12,20
7 At. Sauerstoff . .	700,00	9,78
	7161,00	100,00

was vollkommen mit der zerlegten Formel

$$C^{140}H^{130}O^5 + C^6H^6O^2$$

übereinstimmt, in welcher man 1 Atom wasserfreies Stearin, verbunden mit 2 Atomen gleichfalls wasserfreiem Oelsüß haben würde.

Im Schöpsentalg existirt mehr als der vierte Theil reines Stearin; es ist auch, obschon in geringerer Menge im Schweinsfett, im Kalbsfett, in der Butter, und wahrscheinlich in den meisten andern Fetten thierischen Ursprungs vorhanden.

Das Menschenfett, welches Chevreul als ein eigenthümliches hinstellt, weil es bei der Verseifung keine Stearinsäure liefert, enthält eine perlmutterglänzende Substanz, welche nur wenig oder gar nicht im Aether löslich ist, und die Aehnlichkeit mit dem Stearin hat. Eine nähere Untersuchung derselben ist bis jetzt noch nicht damit vorgenommen worden.

Oelsüß.

Synon. Süßes Prinzip von Scheele. Scheele's Süß, Oelzucker, Glycerin. Franz. Glycérine.

Scheele, dessen opusc. II, 179. oder Crell Ann. 1784. II, 328. Frémy Ann. de Ch. LXIII, 25. Chevreul a. a. O. 209 u. 338. Gusserow, Kastner n. Archiv I, 83. Vogel, Journ. de Pharm. IV, 225.

3080. Das Oelsüß ist ein Produkt der Verseifung des Stearins, so wie der meisten Fette oder Oele. Man kannte es ehedem nur unter dem Namen süßes Prinzip der Oele. Es ist ein liquider, farbloser, geruchloser, syrupartiger Körper von süßem Geschmack, der nicht fähig ist zu krystallisiren. Sein spezif. Gewicht beträgt 1,252 bei 17° C. An der Luft absorbirt es Wasser; es löst sich im Wasser in allen Verhältnissen auf. Auf glühende Kohlen gebracht, entzündet es sich. Der Destillation unterworfen, zersetzt es sich größtentheils.

Die Salpetersäure verwandelt es in Sauerkleesäure, und die Schwefelsäure in Zucker. Durch Hefe wird es nicht verändert, eben so wenig wirkt eine Metallsolution darauf ein.

Das Glycerin bildet sich oder scheidet sich ab, jedesmal wenn man ein Fett oder Oel der Einwirkung einer Basis aussetzt. Die Alkalien, das Zinkoxyd und das Bleioxyd reagiren dergestalt auf die Fette, daß das Oelsüß frei wird; man zieht besonders das letztere zu diesem Endzweck vor, und bringt gleiche Theile Olivenöl und fein pulverisirte Glätte mit Wasser in einen Kessel. Hierauf kocht man das Gemenge und giebt Wasser in dem Verhältniß zu, als dasselbe verdampft. Man rührt ununterbrochen mit einem Spatel, um das Anbrennen und die Bildung brenzlicher Stoffe zu verhüten. Die

Glätte und das Oel verschwinden, nun allmählig und man erhält eine gelblich weiße Masse, das Emplastrum album coctum der Pharmazeuten. Man gießt dann warmes Wasser hinzu und dekantirt die wäßrige Flüssigkeit. Hierauf filtrirt man diese und leitet einen Strom Schwefelwasserstoff durch, welcher Schwefelblei daraus fällt. Man filtrirt aufs Neue und dampft die Flüssigkeit im Wasserbad ab. Der syrupartige Rückstand ist das Glycerin, welches zuletzt noch unter dem Rezipienten der Luftpumpe konzentrirt wird.

Das Oelsüß enthält, so wie es in den Fetten existirt:

6 At. Kohlenstoff . .	229,56 oder	49,20
6 At. Wasserstoff . .	37,50	8,00
2 At. Sauerstoff . .	200,00	42,80
	467,06	100,00

So wie man das Oelsüß erhält, sind ausserdem noch zwei Atome Wasser in demselben enthalten, und seine stöchiometrische Formel wird sonach $C^6H^6O^2 + H^2O$ oder

6 At. Kohlenstoff . .	229,56 oder	39,60
8 At. Wasserstoff . .	50,00	8,65
3 At. Sauerstoff . .	300,00	51,75
	579,56	100,00

Demnach und indem man das Stearin als Beispiel annimmt, läßt sich die Theorie der Seifenbildung leicht aufstellen. Man hat also

$$\text{Stearin} = C^{140}H^{134}O^5 + C^6H^6O^2$$

welche bilden

$$\text{Talgsäure} = C^{140}H^{134}O^5 + H^4O^2$$
$$\text{Oelsüß} = C^6H^6O^2 + H^2O$$

Nämlich bei andauernder Einwirkung des Wassers und einer Basis bindet das Fett oder Oel Wasser, wodurch das Oelsüß zum Hydrat wird, während die fettige Säure oder Säuren sich in Salze verwandeln, die man Seifen nennt. Aber auch die neu gebildeten Säuren verbinden sich, wenn man sie isolirt darstellt, mit so viel Wasser, als sie zur Hydratbildung nöthig haben.

Margarinsäure.

Synon. Lat. Acidum margaricum. Franz. Acide margarique.

Chevreul, a. a. O. p. 59. Gusserow, Fechner Repert. d. organ. Ch. I, 44.

3081. Die Margarinsäure ist der Talgsäure außerordentlich ähnlich. Sie ist etwas leichter schmelzbar und erfordert nur 60° um flüssig zu werden. In Beziehung auf Schmelzbarkeit und Löslichkeit steht die Margarinsäure zwischen der Talgsäure und der Oelsäure, nähert sich aber schon weit mehr der erstern als der zweiten. Ihr Name ist vom griechischen Wort μαργαριτης, Perle, abgeleitet, weil sowohl die Säure, als auch das doppelt margarinsaure Kali Perlmutterglanz besitzt.

Man bereitet die Säure, indem man das neutrale oder doppelt margarinsaure Kali oder das margarinsaure Blei durch sehr verdünnte kochende Salzsäure zersetzt. Man läßt die abgeschiedene Säure hierauf erstarren, wäscht sie aus, schmelzt sie und läßt sie im Alkohol krystallisiren. Man erhält sie auch, indem man das Menschenfett destillirt und das Destillationsprodukt zwischen Fließpapier auspreßt, und es in Alkohol auflöst. Es besteht die Margarinsäure aus:

70 At. Kohlenstoff	2675,4	oder	79,053
65 At. Wasserstoff	405,6		12,010
3 At. Sauerstoff	300,0		8,937
1 At. wasserfreie Margarinsäure	3381,0		100,000
1 At. wasserfr. Säure	3381,0		96,8
2 At. Wasser	112,5		3,2
1 At. wasserhalt. Säure	3493,5		100,0

Berzelius bemerkt, daß wenn die analysirte Säure etwas Oelsäure enthielte, welche minder reich an Wasserstoff als sie selbst ist, so sey es leicht möglich, daß die wahre Mischung der Margarinsäure eigentlich folgende wäre:

70 At. Kohlenstoff	2675,4	oder	78,38
67 At. Wasserstoff	418,1		12,59
3 At. Sauerstoff	300,0		9,03
1 At. Säure	3393,5		100,00

Die Stearinsäure so wie die Margarinsäure könnten dann als zwei Oxyde des nämlichen Radikals betrachtet wer-

den. Chevreul hat die Stearinsäure anfangs margarinige Säure genannt, weil er geneigt war, beide Säuren als zwei verschiedene Oxydationsstufen desselben Radikals zu betrachten.

Margarinsaure Salze oder Margarate (Margarates). In den Neutralsalzen beträgt der Sauerstoffgehalt der Basis den dritten Theil des der Säure.

Margarinsaures Kali. Man bereitet es unmittelbar aus seinen Bestandtheilen, oder wählt auch wohl Seifen hierzu, welche viel Margarinsäure und so wenig als möglich Stearinsäure enthalten. Die aus Menschenfett oder Gänsefett bereiteten eignen sich hierzu am besten, indem sie nur Margarinsäure und Oelsäure enthalten. Auch die Olivenölseife kann man hierzu anwenden. Man sucht davon zuerst das ölsaure Kali zu entfernen, gerade wie man bei Darstellung des talgsauren Kalis verfährt. Da die Neutralsalze schwieriger als die sauren zu scheiden sind, so ist es besser, sich zuerst, selbst wenn man ein neutrales Margarat bereiten will, das Bimargarat zu verschaffen. Sollte es noch Bistearat enthalten, so müßte man die ersten, mittelst Alkohol krystallisirten, Produkte zurückstellen. Hat man das Bimargarat, so läßt sich daraus das Neutralsalz darstellen, wenn man es mit 20 Th. Wasser und 1 Th. Kali erhitzt.

Das neutrale Margarat ist weicher als das Stearat, und krystallisirt aus kochenden Weingeistlösungen in minder glänzenden Blättchen. Mit der zehnfachen Menge Wassers von 70° liefert es eine klare Auflösung, welche bei 60° trübe zu werden anfängt, und endlich bei 15° eine Gallerte bildet. Eine noch größere Menge Wassers verwandelt es in Bimargarat. Das margarinsaure Kali absorbirt bei 12° sein eignes Gewicht Wasser aus feuchter Luft, ohne jedoch flüssig zu werden. 100 Th. Alkohol können in der Kälte 1,21 Theile und in der Wärme 10 Theile davon aufgelöst halten.

Der Schwefeläther entzieht ihm in der Wärme etwas Margarinsäure.

100 Theile Alkohol von 0,834 lösen 31,37 Th. doppeltmargarinsaures Kali bei 67°C. auf, halten aber davon bei 20° nur 1,31 Theile zurück. Gießt man zur heißen Auflösung

sehr viel Wasser, so verwandelt sich dieses Salz in ein anderes, welches einen größern Säureüberschuß enthält.

Margarinsaure Natronsalze. Sie haben die größte Aehnlichkeit mit den margarinsauren Kalisalzen. Das Neutralsalz löst sich in dem 10fachen Gewicht Wassers von 80° auf, und die Auflösung erstarrt bei 54° zur gallertähnlichen Masse, die aus neutralem und etwas saurem Salz besteht.

Margarinsaures Blei. Man kennt ein saures, neutrales und basisches Bleisalz. Das durch doppelte Wahlverwandtschaft erzeugte Neutralsalz enthält chemisch gebundenes Wasser und schmilzt bei 75 bis 80°. Das auf trocknem Wege erhaltene Salz schmilzt bei 106 bis 112°. Kochender Weingeist von 0,823 löst ungefähr drei Prozente davon auf; um es aber leicht aufzulösen, muß man es in Weingeist aufgeschlämmt erhalten, um das Zusammenbacken zu verhüten. Kochender Aether von 0,737 löst davon ein Prozent auf.

Das margarinsaure Blei läßt sich leicht vom ölsauren Salz durch kalten Aether scheiden, welcher das erstere Salz nicht merklich auflöst, wohl aber das zweite bei länger fortgesetztem Digeriren aufnimmt.

Margaron.

Bussy, Journ. de Pharm. XIX, 535.

3082. Destillirt man die Margarinsäure mit dem vierten Theil ihres Gewichtes Kalk aus einer Retorte und theilt man die nach und nach übergehenden Produkte durch Wechseln der Vorlagen, so erhält man anfangs etwas Wasser, dann eine weiche Masse, welche das Margaron enthält. Die letzten Antheile der Säure zersetzen sich vollständiger, denn gegen das Ende der Operation gehen gefärbte Produkte über.

Es bleibt in der Retorte ein Gemenge von Aetzkalk und kohlensaurem Kalk mit etwas Kohle, welche den Rückstand schwarz färbt. 40 Grammen Margarinsäure auf diese Weise behandelt, geben 28 Grammen von dem festen, gelblichen Product. Preßt man dieses zwischen Fließpapier, so lange es

darauf noch Flecken macht, so liefert es 20 Grammen trockne Substanz, welche man wiederholt mit kochendem Alkohol behandelt. Nach eilfmaligem Auskochen findet man, daß der Schmelzpunkt der letzten aufgelösten Portion 77° erreicht und nun unveränderlich fest bleibt.

Die durch Destillation des Talges und durch Auspressen und Krystallisation mittelst Alkohol erhaltene Margarinsäure ist der durch Verseifen gewonnenen, vorzuziehen, weil sie keine Stearinsäure enthält, und leicht von den mit ihr verbundenen flüchtigen Produkten gereinigt werden kann.

Aehnliche Resultate erhält man, wenn man margarinsauren Kalk in einer Retorte erhitzt.

Die durch die beschriebenen verschiedenen Methoden erhaltene Substanz ist ganz weiß, und perlähnlich glänzend, wenn man sie aus dem Alkohol nimmt, in welchem sie sich niedergeschlagen hat. Sie schmilzt bei 77° und bildet beim Erkalten eine verworren krystallisirte Masse, die dem äußern Ansehen nach der Margarinsäure oder dem Wallrath gleicht. Sie leitet die Electricität nicht und wird durch Reiben oder Pressen stark elektrisch. Reibt man sie in einem Achat-Mörser, so richten sich oft die Theilchen in die Höhe und hängen sich an das Pistill. Erhitzt man sie in einer Retorte, so kocht sie bei starker Hitze und geht fast ganz unverändert über, ohne einen Rückstand zu lassen. In hoher Temperatur brennt sie mit sehr heller, nicht rußender Famme. Dasselbe findet statt, wenn man einen in dieselbe getauchten Docht oder Papier anzündet. Sie löst sich in kochendem Alkohol von 36° auf, jedoch weit weniger als die Margarinsäure, indem der Weingeist nur den fünfzigsten Theil seines Gewichtes davon aufnimmt. Die Masse zertheilt sich anfänglich in Kügelchen, die zu Boden fallen, und durch Umschütteln sich nach und nach auflösen. Beim Erkalten fällt aber der größte Theil wieder nieder. Auch das Wasser präzipitirt sie aus dieser Auflösung. Weingeist von 40° löst sie leichter und in größerer Menge auf; die Auflösung erstarrt beim Wiedererkalten. Schwefeläther löst in der Wärme mehr als ein Fünfzigstel seines Gewichtes auf, allein beim Erkalten fällt der größte Theil wieder heraus. Warmer Essigäther löst viel davon, während des Erkaltens aber

erstarrt die Flüssigkeit zur perlglänzenden Masse. Auf gleiche Weise verhält sich das Terpentinöl. Diese Substanz mischt sich beim Schmelzen nicht mit dem Phosphor, löst aber davon etwas auf. Mit Kampher vereinigt sie sich in allen Verhältnissen.

Mit einer konzentrirten kochenden Kalilauflösung behandelt, erleidet sie keine Veränderung. Von der Schwefelsäure wird sie gefärbt, und unter Entbindung von schwefliger Säure zersetzt. Erhitzt man 1 Gramm davon mit 2 Grammen Schwefelsäure in einer Glasröhre, so färbt sich die Substanz zuerst roth, dann braun und zuletzt schwarz, indem sie sich vollständig in eine kohlige Masse verwandelt. Diese Reaction ist mit beträchtlicher Entwickelung von schwefelicher Säure und kleinen Detonationen begleitet. Die Salpetersäure greift sie nur sehr schwach und zwar allein nur unter Mitwirkung der Wärme an. Bringt man sie in einer erwärmten Röhre mit einem Strom trocknen Chlorgases zusammen, so verwandelt sie sich gänzlich in ein farbloses, durchsichtiges Produkt, welches bei gewöhnlicher Temperatur liquid und klebrig sich darstellt.

Diese Substanz, welche Bussy Margaron nannte, hat einige Aehnlichkeit mit dem Paraffin, dem es hinsichtlich seiner Zusammensetzung sich nähert; es unterscheidet sich auch wieder wesentlich von demselben, weil es bei 77° schmilzt, während das Paraffin schon bei 36° flüssig wird, und die Schwefelsäure es zersetzt, was bei dem Paraffin nicht statt findet.

Das Margaron enthält:

68 At. Kohlenstoff . . .	2601,68	oder	83,37
67 At. Wasserstoff . . .	418,75		13,42
1 At. Sauerstoff . . .	100,00		3,21
	3120,43		100,00.

Das Margaron, dessen stöchiometrische Formel $C^{68}H^{67}O$ ist, kann auch als eine Verbindung von Kohlenwasserstoff und Kohlensäure betrachtet werden, denn $C^{68}H^{67}O = CO + C^{67}H^{67}$. Dem zufolge drängt sich natürlich der Gedanke auf, daß wenn man das Margaron mit Aetzalkalien in hoher Temperatur behandelte, man ihm das halbe Atom

Kohlensäure, welches es bilden kann, entziehen, und man so Paraffin erhalten könnte. Dieß geschieht auch wirklich, aber nur unvollkommen; ohne Zweifel deshalb, weil sich das Margarin und Alkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht verbinden, und weil, wenn man das Gemenge erhitzt, die Flüchtigkeit des Margarons es der Basis nicht gestattet, vollständig und an allen Punkten darauf einzuwirken, indem ein Theil davon stets der Reaction sich entzieht. Demungeachtet aber erhält man, wenn sie mit der Hälfte ihres Gewichts Aetzkalk destillirt wird, als Produkt eine Substanz, deren Schmelzpunkt ungefähr 60° ist, und die, ihrem Verhalten nach, dem Paraffin nahe steht. Der Rückstand enthält etwas kohlensauren Kalk. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß, wenn man diese Behandlung öfter wiederholte, man das Margaron vielleicht vollständig in Paraffin würde umwandeln können.

Demnach also verwandelt sich die Margarinsäure, welche als eine Verbindung von Kohlensäure mit Doppeltkohlenwasserstoff betrachtet werden kann, sich anfangs, wenn man ihr durch Destillation mit Kalk die zwei Drittel Kohlensäure, welche sie bilden kann, entzieht, in Margaron; und endlich, wenn man ihr das letzte Drittel derselben entzieht, so verwandelt sie sich in Paraffin.

Margarin.

Lecanu, Pogg. Ann. XXXI, 638. Joß, Erdmann u. Schweidel Journ. f. prakt. Chem. I, 43.

3083. Es ist dieß wahrscheinlich die feste Substanz, welche das unreine Stearin begleitet, und welche den in Aether löslichen Antheil ausmacht.

Es existirt im Hammeltalg, im Schweinfett und in einigen andern thierischen Fettsubstanzen. Man stellt es dar, indem man die Aetherflüssigkeiten, welche man bei Behandlung des Hammeltalgs Behufs der Stearinbereitung erhält, der freiwilligen Verdunstung überläßt. Wenn diese Flüssigkeiten einen Theil der aufgelösten festen Substanz abgesetzt haben, so sammelt man die Flocken auf Leinwand, drückt sie stark aus, und erhitzt sie anhaltend im Wasserbad.

Die erhaltene Substanz ist viel leichter schmelzbar, als das oben beschriebene reine Stearin, denn es schmilzt schon bei 47°.

Es verhält sich gegen Alkohol, es sey dieser warm oder kalt, ungefähr wie das Stearin; kalter Aether aber löst es in größerer Menge auf, so daß ein Gemenge von zwei Grammen dieser Substanz mit fünf Grammen Aether eine vollständige Auflösung bei 18° bildet. Nimmt man ein Gemenge von 10 Th. Aether und 2 Th. der Fettsubstanz, so ist die Auflösung bei + 16° vollkommen und trübt sich erst bei + 12°.

Aetzkali verwandelt es einerseits in Glycerin, und andererseits in eine saure Masse, die größtentheils aus einer bei 66° schmelzbaren Säure besteht.

Um die Elementar-Mischung kennen zu lernen, und die Natur der bei Berührung mit Alkalien sich bildenden Säure näher zu erforschen, sind neue Versuche nöthig.

Oelsäure.

Synon. Oleinsäure. Acidum oleosum. Franz. Acide oléique.

Chevreul, a. a. O. pag. 75. Braconnot, Ann. de Ch. XCIII, 250. Gusserow, Berl. Jahresbericht Jahrg. XXX, 2, 1.

3084. Man bereitet die Oelsäure, indem man ölsaures Blei oder Kali durch verdünnte Salzsäure oder aufgelöste Weinsteinsäure zersetzt. Es scheidet sich dann die Oelsäure von der sauren Flüssigkeit in Form eines Oels, welches man abnimmt, und mit warmem Wasser schüttelt. Zuweilen enthält sie etwas Margarinsäure, welche man dadurch wegschafft, daß man sie allmählig immer größerer Kälte aussetzt; hat die Margarinsäure Krystalle gebildet, so scheidet man sie durch Filtriren ab. Man wiederholt diese Operation so lange, bis die Säure selbst bei 0° keine Krystalle mehr liefert. Ist sie braun gefärbt, so schafft man den Farbstoff weg, indem man sie in Alkohol auflöst und durch Wasser wieder fällt.

Die reine Oelsäure ist ein farbloses Oel von etwas ranzigem Geruch und Geschmack. Sie wiegt 0,898 bei 18° und erstarrt bei einigen Graden unter Null zu einer weißen, aus feinen Nadeln bestehenden Masse. Sie löst sich nicht merklich im Wasser auf, und mischt sich in allen Verhältnissen mit Weingeist von 0,822. Sie röthet das Lackmuspapier, und verbindet sich leicht mit Margarin- und Stearinsäure, verhält sich auch, wie diese Säuren, bei der Destillation.

Nach Chevreul wäre sie zusammengesetzt aus:

140 At. Kohlenstoff	5350,8	oder	81,09
120 At. Wasserstoff	748,8		11,34
5 At. Sauerstoff	500,0		7,57
2 At. wasserfr. Oelsäure	6599,6		96,7
4 At. Wasser	225,0		3,3
2 At. wasserhalt. Oelsäure	6824,6		100,0

Oelsaure Salze oder Oleate (Oléates). In diesen Salzen verhält sich der Sauerstoffgehalt der Säure zu dem der Basis, wie in den stearinsauren Salzen, nämlich wie 5 : 2, wenn das Salz neutral ist. Sie unterscheiden sich äußerlich von den talg- und margarinsauren Salzen wesentlich. Gewöhnlich sind sie nicht fähig zu krystallisiren, und diejenigen, welche nicht gänzlich unlöslich sind, haben vor dem Austrocknen schleimige Konsistenz. Im Allgemeinen sind sie leicht schmelzbar.

Oelsaures Kali. Will man dieses Salz nicht unmittelbar aus seinen Bestandtheilen bereiten, so scheidet man es aus einer an Oelsäure sehr reichhaltigen Kaliseife, wie z. B. aus Hanf- oder Leinölseife, welche fast ganz aus ölsaurem Salz besteht, und nur einige Prozente margarinsaures Kali enthält.

Man behandelt die gut ausgetrocknete Seife mit absolutem kalten Alkohol, der nur das Oleat auflöst. Hierauf dampft man die Auflösung zu Trockne ab, und nimmt den Rückstand wieder in der möglichst kleinen Menge wasserfreien kalten Alkohols auf, um noch etwas margarinsaures Salz abzuscheiden. Das ölsaure Kali ist nun fast rein. Dampft

man die Weingeistlösung langsam ab, so erhält man dieses Salz zuweilen krystallisirt.

Das ölsaure Kali läßt sich auch auf andere Weise bereiten. Man löst die Seife in heißem Wasser auf und fügt noch viel Wasser hinzu, wodurch Bimargarat und auch Bistearat, wenn Talgsäure in der Seife existirt, abgeschieden wird, welche beiden man durch Filtriren von der Flüssigkeit trennt. Man dampft diese hierauf ab, und sättigt das freigewordene Kali durch Salzsäure; nun verdünnt man abermals mit vielem Wasser, filtrirt und wiederholt diese Behandlung so lange, als sich durch Zugabe eines großen Quantums Wasser noch eine perlmutterglänzende Substanz abscheidet. Um das zurückbleibende ölsaure Kali zu erhalten, dampft man die Auflösung ab, und fügt Chlorkalium hinzu, welches das Oleat vom Wasser scheidet. Man bringt dieß nun auf Fließpapier, preßt es aus und löst es in wasserfreiem Alkohol auf, um es vollends zu reinigen.

Das ölsaure Kali schmeckt bitter und zugleich alkalisch. Mit dem zweifachen Gewichte Wassers gemengt, schwillt es auf, und bildet eine durchsichtige Gallerte. Verdoppelt man diese Wassermenge noch, so erhält man eine syrupähnliche fadenziehende Masse. Ein noch größeres Wasserquantum trübt es nicht, aber es scheint, daß sich nach geraumer Zeit, ein schleimiges saures Oleat daraus absetzt. Das Aetzkali oder ein lösliches Salz, welches das Kalioleat nicht zersetzen kann, scheidet diese Verbindung vom Wasser, welches sie aufgelöst erhält. In feuchter Luft schwillt es langsam auf, und drei Theile des Salzes absorbiren dann fünf Theile Wasser, bei 50° löst der Alkohol ein gleiches Gewicht ölsaures Kali auf, und wird beim Erkalten fest. Alkohol, welcher nur die Hälfte seines Gewichtes davon aufgelöst enthält, trübt sich bei 12° und hält 46,4 Th. des Salzes auf 100 Th. der Flüssigkeit zurück. Der Aether löst nur 3,43 Proz. in der Siedhitze davon auf, und trübt sich beim Erkalten nicht. Das doppelt-ölsaure Kali bildet eine gallertartige Masse, welche mit der fünfzehenfachen Menge Wassers gemengt werden kann, ohne weder aufgelöst, noch zersetzt zu werden. Es löst sich in Alkohol sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als

in der Wärme auf. Die Auflösung röthet das Lackmus, allein die geröthete Flüssigkeit wird beim Zugießen einer hinreichenden Menge Wassers wieder blau, obgleich sich kein merklicher Niederschlag bildet.

Oelsaures Natron. Es riecht sehr wenig und schmeckt schwach alkalisch. Kaltes Wasser löst $\frac{1}{10}$ seines Gewichts davon auf; eine größere Wassermenge fällt kein saures Oleat daraus, wenigstens nicht in einem kurzen Zeitraum.

Oelsaurer Baryt. Er ist geschmacklos und im Wasser unlöslich. Kochender Alkohol löst etwas davon auf. In Oelsäure ist er löslich.

Oelsaure Magnesia bildet weiße, halb durchscheinende Körner, welche zwischen den Fingern erweichen.

Oelsaures Kupfer. Es ist grün und schmilzt schon in der Sonnenwärme.

Oelsaures Blei. Das saure Salz ist bei 25° flüssig, und bildet unterhalb dieser Temperatur eine leimartige Masse. Der Alkohol löst in der Siedhitze etwas davon auf, und setzt beim Erkalten ein Neutralsalz wieder ab. Terpentinöl und Steinöl lösen es, so wie das neutrale Oleat auf.

Das neutrale Salz hält Wasser zurück, wenn es auf nassem Wege bereitet worden. Es schmilzt zwischen 62 und 67°. Der Alkohol und Aether lösen es in der Kälte langsam, in der Wärme aber schnell auf, ohne seine Neutralität zu verändern.

Oleon. (Oléone.)

Bussy, Journ. de Pharmacie. XIX, 644.

3085. Behandelt man die Oelsäure, ebenso wie die beiden vorigen Säuren mit Kalk, so erhält man auch kohlensauren Kalk als Rückstand, das übergegangene Produkt aber ist eine flüssige Substanz, welche sogleich bei Beginn der Operation sich zeigt. Sie setzt nur Spuren einer festen Substanz ab. Diese Masse ist weder sauer noch läßt sie sich verseifen, und scheint in Beziehung auf die Oelsäure dasjenige zu seyn, was das Margaron und Stearon im Vergleich mit den beiden vorigen Säuren sind. Da die Oel-

säure nur sehr schwierig rein zu erhalten ist, und das Oleon auch nicht leicht von den andern flüssigen Destillationsprodukten vollkommen rein abgeschieden werden kann, so war es bisher auch nicht wohl möglich, seine Zusammensetzung auszumitteln und das Verhältniß zu bestimmen, in welchem es zu der Oelsäure steht, aus welcher es hervorgeht. Der Analogie nach, darf man jedoch annehmen, daß seine Mischung der der Oelsäure entspricht, nachdem Kohlensäure von ihr abgezogen ist; und wenn man für die erstere die die Formel $C^{140}H^{120}O^5$ annimmt, so mußten die des Oleons $C^{136}H^{120}O$ oder $C^{140}H^{120}O^5 - C^4O^4$ seyn.

Elaidin.

F. Boudet Ann. de Ch. et de Ph. L, 391.

3086. In den letztverflossenen Jahren suchte Boudet, Apotheker in Marseille, ein Mittel auf, um das Olivenöl von andern Fetten zu unterscheiden, und fand, daß das salpetersaure Queckſilber das Olivenöl schneller erstarren mache, als die aus Saamen gewonnenen Oele. Das Verfahren, die Oele auf diese Weise zu prüfen, wird weiter unten speziell beschrieben werden. Für jetzt wollen wir nur die Natur der Körper, welche bei dieser Reaction erzeugt werden, näher studiren. Nach Boudet wirkt das salpetersaure Queckſilber bloß in Folge der in ihm enthaltenen salpetrigen Säure, weshalb man auch statt dieses Salzes die salpetrige Säure selbst bei Bereitung dieser neuen, von ihm zuerst aufgefundenen Körper anwenden kann.

Bringt man Olivenöl in eine Digerirflasche, und giebt man drei Prozente seines Gewichtes salpetriger Säure hinzu, die mit neun Prozenten Salpetersäure von 38° gemischt worden, rührt nachher das Gemenge von Zeit zu Zeit um, so findet man, daß das Oel nach 70 Minuten so fest geworden ist, daß es in der Flasche beim Umstürzen unbeweglich bleibt. Nimmt man weniger Säure, so bedarf es zur Hervorbringung dieses Effektes einer langen Zeit; jedoch reicht $\frac{1}{100}$ salpetrige Säure hin, um das Starrwerden in 7 bis 8 Stunden zu bewirken.

Hanföl, Leinöl, Nußöl, Mohn- und Bucheckernöl werden selbst nicht starr durch Zusatz eines Fünfzigstel salpetriger Säure, welche mit drei Fünfzigstel Salpetersäure gemischt worden. Dagegen erstarren das Oliven-, Mandel-, Haselnuß- und Acajounußöl mehr oder minder schnell und liefern dasselbe Produkt, nämlich eine neue Fettsubstanz, welche Boudet Elaidin genannt hat.

Auch das Ricinusöl erstarrt, liefert aber ein eigenthümliches Produkt, welches weiter unten näher betrachtet werden soll. Das Repsöl ist noch nicht untersucht worden.

Diese starren Oele sind weiß oder gelblich, je nachdem man Untersalpetersäure (§. 312) oder salpetersaures Queckssilber anwendet. In beiden Fällen riechen sie nach gelber Pomade, und nach Verlauf von einigen Tagen zeigt sich auf der Oberfläche eine Art weißer Efflorescenz, welche viel leichter als die Masse ist. Alkohol löst bei 36° sehr wenig davon auf, entzieht ihnen aber die eigenthümliche gelbe Farbe. Die durch Untersalpetersäure veränderten Oele wirken nicht auf das Lackmus; wenn sie aber durch Einwirkung des salpetersauren Queckssilbers erzeugt worden sind, so reagiren sie schwach sauer und zeigen einige besondere Eigenschaften, die den Verbindungen zukommen, welche die Untersalpetersäure in diesem letztern Reagenz begleiten.

Alle diese Eigenschaften besitzen die vier angeführten Arten gemeinschaftlich. Was die hier beschriebenen betrifft, so sind sie nur in dem Olivenöl nachgewiesen worden; jedoch darf man sie auch der Analogie nach, dem süßen Mandelöl, dem Haselnußöl und dem Acajounußöl beilegen.

Das durch salpetersaures Queckssilber starr gemachte Olivenöl reduzirt das Queckssilber; und nach einiger Zeit ändert sich seine gelbe Farbe in Grau. Erhitzt man das fest gewordene Olivenöl mit Weingeist, so wird es ganz weiß, wie Schweinfett. Wird es zwischen Fließpapier ausgepreßt, so nimmt dieses etwas Oelsubstanz auf, und läßt Elaidin zurück.

3087. Das reine Elaidin wird weder durch Kali, noch durch Ammoniak und eben so wenig durch schwefelwasserstoffsaures Ammoniak gefärbt, was beweist, daß die durch diese

Reagentien in dem gelben Elaidin hervorgerufene Farbe nicht der Fettsubstanz selbst angehört, sondern dem sie begleitenden gelben Stoff, welcher durch Alkohol weggeschafft werden kann. Es schmilzt bei 86° C und löst sich in Aether in jedem Verhältniß auf, aber nicht in kochendem Weingeist von 0,897, von welchem wenigstens 200 Th. zur Auflösung von einem Theil Elaidin erforderlich sind. Beim Erkalten trübt sich die Auflösung ohne zu krystallisiren.

Behandelt man vier Theile Elaidin mit einem Theil Aetzkali oder Natron und zwei Theilen Wasser in der Wärme, so geht die Verseifung leicht vor sich, ohne daß sich dabei eine bemerkenswerthe Erscheinung darböte. Es bildet sich Oelsüß und eine saure Fettsubstanz, welche mit dem Aetzkali oder Natron eine Verbindung eingeht.

Die so erhaltene Seife ist im Wasser auflöslich, vorzüglich wenn Wärme mitwirkt; wird aber die Auflösung etwas konzentrirt, so bildet sich beim Wiedererkalten eine durchscheinende Masse. Auch schäumt diese wäßrige Auflösung beim Schütteln, und fügt man eine hinreichende Menge Kochsalz hinzu, so wird die Seife zum Theil zersetzt, scheidet sich von der Flüssigkeit ab und vereinigt sich auf deren Oberfläche.

Die Salzsäure zersetzt sie leicht in der Wärme und macht eine Fettsubstanz daraus frei, welche anfangs als flüssiges Oel erscheint, beim Erkalten aber zu einer festen und krystallinischen Masse erstarrt. Diese Säure, welche sich von allen bekannten Fettsäuren unterscheidet, wurde Elaidinsäure genannt. Sie bildet sich auch bei der Verseifung des Elaidins aus Olivenöl, süßem Mandelöl, Haselnuß- und Acajounußöl.

Eben so wie das Elaidin selbst, erhält man auch die Elaidinsäure nicht unmittelbar mit ihrem charakteristischen Schmelzpunkt, wenn sie nicht aus reinem Elaidin bereitet worden ist. Gewöhnlich schmelzt sie 5 bis 6° zu niedrig, allein die Quantität der öligen Substanz, welche diesen Unterschied darin bewirkt, ist so gering, daß sie füglich unbeachtet bleiben kann.

Erhitzt man das Elaidin rasch in einer Glasretorte, so kommt es bald ins Kochen. Ein starker durchdringender Geruch ist bemerkbar; es entbindet sich Gas und man erhält in der Vorlage ein liquides Produkt, welches ungefähr die Hälfte des angewandten Elaidinvolums beträgt, und das beim Erkalten butterartige Konsistenz annimmt.

Dieses Produkt enthält Wasser, Essigsäure, ein flüchtiges stark riechendes Oel, ferner eine brenzlich-ölige Flüssigkeit und zeichnet sich besonders durch seinen Elaidinsäuregehalt aus.

Man scheidet diese Säure von den andern sie begleitenden Substanzen durch Waschen mit warmem Wasser, Auspressen zwischen Fließpapier und wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren mittelst Alkohol. Ist es rein dargestellt worden, so besitzt es dieselben Eigenschaften, wie die durch Einwirken der Alkalien auf Elaidin erhaltene Elaidinsäure.

Die letzten Produkte der Destillation sind den ersten sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich jedoch davon wesentlich durch ihre dunkelbraune Farbe, und indem sie nur sehr wenig Elaidinsäure noch enthalten; dagegen findet sich eine andere Säure darin, welche in kleinen, im Wasser löslichen Nadeln krystallisirt, durch essigsaures Blei gefällt wird, und alle Eigenschaften der Fettsäure besitzt. Am Boden der Retorte findet man noch einen kohligen Rückstand.

Elaidinsäure. (Acide elaïdique.)

F. Boudet, Ann. de chim. et de phys. L, 406.

3088. Die Elaidinsäure schmilzt bei 44°, und mischt sich im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen mit Aether und Alkohol. Aus der letzteren Auflösung krystallisirt sie in Blättchen, welche glänzender als alle die vorher erwähnten Fettsäuren sind. Sie destillirt über, ohne daß sie, dem größern Theile nach, eine Veränderung erleidet. Die kohlensauren Alkalien werden durch diese Säure vollständig zersetzt.

Nach Boudet's Versuchen verbinden sich 100 Theile wasserfreie Elaidinsäure mit 2,73 Th. Wasser, welche 2,538

Th. Sauerstoff enthalten zu wasserhaltiger Säure; in den Neutralsalzen sind 100 Th. dieser Säure mit einer Oxydmenge verbunden, welche 2,935 Sauerstoff enthält.

Elaidinsaure Salze. (Elaïdates). Boudet erhielt neutrales elaidinsaures Kali und Natron, indem er Elaidinsäure mit überschüssigem kohlensauren Kali oder Natron zusammenbrachte, zur Trockne abdampfte, und den Rückstand mit heißem Alkohol behandelte, welcher nur das elaidinsaure Salz auflöste. Mittelst der wässerigen Auflösungen von elaidinsaurem Kali und Natron erhält man durch doppelte Wahlverwandtschaft die übrigen elaidinsauren Salze.

Elaidinsaures Natron. Es krystallisirt aus einer Alkohollösung in feineren und glänzenderen Blättchen als die Säure selbst. Aus seiner in der Wärme bereiteten wässerigen Auflösung scheidet es sich durch langsames Abdampfen in silberglänzenden Nadeln ab. Verdünnt man die Auflösung mit einer großen Menge Wassers, so trübt sie sich, wird alkalisch und setzt krystallinische Blättchen von doppelt elaidinsaurem Natron ab.

Das elaidinsaure Kali krystallisirt in zarten glänzenden Nadeln, und verhält sich übrigens wie das Natronsalz.

Die elaidinsaure Magnesia scheint im Wasser nicht löslich zu seyn, löst sich aber in Alkohol etwas auf.

Das elaidinsaure Blei ist etwas mehr löslich in Alkohol; ebenfalls aber unlöslich im Wasser. Das Queckſilbersalz ist etwas in Aether auflöslich.

Ricinustalgsäure.

Synon. Lat. Acidum ricinostearicum. Franz. Acide stéaroricinique, Acide margaritique.)

Bussy und Lecanu. Journ. de Pharm. XIII, 57.

3089. Die bisher beschriebenen Produkte gehören größtentheils den bekannten Oelen oder Fetten an; es giebt aber deren andere von geringerem Interesse, welche sich bilden, wenn man auf ähnliche Weise das Ricinusöl behandelt, das durch diese Art von Reactionen, so wie durch seine Eigen-

schaften in der großen Familie der Fettsubstanzen eine besondere Stelle einnimmt. Wir wollen nun das Verfahren beschreiben, welches zur Bereitung der verschiedenen Säuren angewendet wird, die das Ricinusöl liefert.

Man verseift 8 Th. Ricinusöl durch 2 Th. Kalihydrat, welches in 4 Th. Wasser aufgelöst ist. Erwärmt man das Gemenge, so verwandelt es sich in einigen Minuten in eine klebrige durchscheinende Masse, welche im Wasser vollkommen löslich ist. Diese Seife besitzt einen äußerst bittern Geschmack, der vielleicht von einem sehr scharfen Harz herrührt, welches Soubeiran aus dieser Ricinusölseife abgeschieden hat. Er fällt die Kaliseifenauflösung durch Chlorcalcium, und löst die erhaltene Kalkseife in kochendem Alkohol auf. Läßt man hierauf die Auflösung erkalten, so setzt sie einen Theil der Seife wieder ab; wird sie nun, nachdem sie filtrirt worden, zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Aether behandelt, so löst dieser nur das Harz davon auf. Bussy u. Lecanu haben in dieser Seife drei verschiedene fettige Säuren gefunden, welche man durch Sättigung der Basis mit Salzsäure mit einander gemengt erhält; man würde diese Säuren offenbar viel reiner erhalten, wenn man sich zu deren Bereitung statt der Kaliseife der von Harz gereinigten Kalkseife bediente.

Das aus den drei Säuren bestehende Gemenge bildet ein röthlich gelbes Oel, das bei 18° oder 15° eine sehr kleine Menge einer starren Substanz absetzt, welche Ricinustalgsäure ist. Man preßt diese zwischen Fließpapier aus, löst sie dann in kochendem Alkohol auf, und läßt sie daraus durch Erkalten der Lösung krystallisiren; sie erscheint dann in perlmutterglänzenden Schuppen.

Die Ricinustalgsäure schmelzt noch etwas unter 130° und zersetzt sich theilweise bei der Destillation. Die Verbindungen derselben mit Basen haben große Aehnlichkeit mit den Salzen der bereits abgehandelten fettigen Säuren.

Die ricinustalgsaure Magnesia ist im Alkohol unlöslich.

Bussy und Lecanu haben in der wasserhaltigen Ricinustalgsäure 70,5 Kohlenstoff, 10,91 Wasserstoff und 18,59 Sauerstoff gefunden.

Ricinusſäure.

Synon. Lat. Acidum ricinicum. Franz. Acide ricinique.

Buſſy u. Lecanu, Journ. de Pharm. XIII, 57.

3090. Die Ricinusſäure ſchmilzt bei 22° und deſtillirt bei einer etwas höheren Temperatur. Sie iſt im Waſſer unlöslich, löſt ſich aber in Alkohol und Aether leicht auf; dieſe Auflöſungen röthen die Lackmustinctur ſtark. Bei 12° löſt 1 Th. Alkohol 3 Theile Ricinusſäure auf. Dieſe Auflöſung wird durch Waſſer getrübt, in der Siedhitze aber wird ſie wieder waſſerhell, wenigſtens wenn die zugegeben Waſſermenge nicht allzugroß war.

Will man dieſe Säure darſtellen, ſo deſtillirt man die ölige Subſtanz, welche nach Abſcheidung der Kryſtalle von Ricinustalgſäure zurückbleibt, bis der dritte Theil der Flüſſigkeit übergegangen iſt. Das deſtillirte Produkt beſteht hauptſächlich aus Ricinusſäure, dieſe iſt aber noch mit Ricinusölſäure gemengt, von welcher man ſie durch Auspreſſen zwiſchen Fließpapier trennt. Die erſtere bleibt dann als perlmutterglänzende Fettmaſſe zurück.

Die Ricinusſäure beſteht aus 73,59 Kohlenſtoff, 9,86 Waſſerſtoff und 16,58 Sauerſtoff.

Ricinusſaure Salze oder Ricinate (Ricinates). Das ricinusſaure Kali, Natron und Ammoniak ſind im Waſſer und Alkohol löslich. Ihre wäßrige Auflöſung liefern mit Chlorcalcium und Chlormagneſium käſige Niederſchläge.

Die ricinusſaure Magneſia iſt im Alkohol löslich, aus welchem ſie in perlmutterglänzenden Nadeln wieder kryſtalliſirt. Sie löſt ſich darin ſelbſt mit einem Ueberſchuß von Baſis auf, und die Auflöſung reagirt dann alkaliſch auf die Pflanzenfarben.

Auch das neutrale und baſiſche ricinusſaure Blei löſt ſich in Alkohol auf.

Ricinusölſäure.

Synon. Lat. Acidum ricino - oleosum. Franz. Acide oleoricinique, Acide élaïodique.

3091. Bussy und Lecanu bereiten diese Säure, indem sie das beim Pressen der Ricinussäure angewandte Papier mit Alkohol auskochen. Die Ricinusölsäure bleibt nach dem Abdampfen des Alkohols als ein gelbes Oel, von schwachem Geruch und scharfem Geschmack zurück. Sie erstarrt erst bei einer Kälte von mehrern Graden unter Null. Im Wasser ist sie unlöslich, mit Alkohol aber mischt sie sich in allen Verhältnissen. Die Ricinusölsäure bildet mit der Magnesia und dem Bleioxyd Salze, die in Alkohol auflöslich sind; diese Eigenschaft scheinen auch die übrigen Salze zu besitzen. Noch ist diese Säure nicht analysirt worden.

Palmin. (Palmine).

Boudet, Journal de Pharm. 1832. Sept. 469.

3092. Das Ricinusöl unterscheidet sich in vieler Beziehung von den gewöhnlichen fetten Oelen so sehr, daß man es nicht zu diesen stellen kann. Schon bei der Destillation z. B. bietet es einige sehr bemerkenswerthe Erscheinungen dar. Diese geht wie gewöhnlich vor sich, so lange nicht das erste Drittel des Oeles übergegangen ist, und liefert einige Gase und ein liquides Produkt, das ein flüchtiges Oel, Essigsäure, Ricinussäure, Ricinusölsäure aber keine Ricinustalgsäure enthält. Sobald das erste Drittel übergegangen ist, bläht sich der Rückstand plötzlich auf, erfüllt die ganze Retorte und steigt sogar in die Vorlage über, in Form einer gelben, schwammigen elastischen Masse. Aehnliche Erscheinungen bieten sich auch bei Einwirkung der Untersalpetersäure auf dieses Oel dar.

Bringt man das Ricinusöl mit saurem salpetersaurem Queckſilber oder mit Untersalpetersäure in Berührung und zwar in den beim Olivenöl angegebenen Proportionen, so verwandelt es sich in eine starre Substanz von wachsähnlichem Aussehen.

Das Erstarren des Ricinusöls erfordert übrigens eine achtmal längere Zeit, als das des Olivenöls.

Hat man das Reagens zugegeben, so färbt sich das Ricinusöl goldgelb, und bleibt noch mehrere Stunden, ja

selbst mehrere Tage lang flüssig, je nach der zugefügten Menge von Untersalpetersäure; endlich trübt sich das Oel und wird allmählig dick, bis es sich zuletzt ganz in eine gelbe durchscheinende, streifige wachsähnliche Masse verwandelt hat, welche hauptsächlich aus Palmin besteht. Das Erstarren erfolgt in sieben, in zwanzig, oder in sechzig Stunden, je nachdem man zum Ricinusöl $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{80}$, $\frac{1}{200}$ oder eine noch geringere Menge Untersalpetersäure zugiebt. Ist das Säurequantum aber größer und steigt es z. B. bis auf ein Drittel oder auf die Hälfte des Oelgewichts, so erhitzt sich das Gemenge sehr und die Temperatur steigt bis 50 oder 66°; es findet ein starkes Aufbrausen statt, das Oel wird trübe und zugleich klebrig.

Das Palmin ist gelb gefärbt, wenn es mit Untersalpetersäure behandelt worden; ist es aber rein, so erscheint es ganz weiß. Es ist auf dem Bruche wachsartig und sein Schmelzpunkt steigt bis zu 66°. Zuweilen wird das Palmin nach einigen Monaten hart und spröde wie Glas, und hat dann ganz das Ansehen eines Harzes. Es riecht nach dem flüchtigen Oel, welches man mit den Destillationsprodukten des Ricinusöls erhält. Dieser Geruch tritt noch deutlicher und charakteristischer hervor, wenn das Palmin mit Wasser gekocht wird, und man erhält sogar, wenn man die Operation in einer Retorte vornimmt, ein aromatisch riechendes destillirtes Wasser, aber keine Spur von ätherischem Oele. In Alkohol und Aether ist das Palmin leicht löslich. Bei 30°C. lösen 100 Th. 36grädiger Alkohol 50 Th. davon auf; in kochendem Weingeist löst sich noch mehr auf, aber beim Erkalten setzt es sich wieder in kleinen opalisirenden Körnern daraus ab, welche nicht krystallinisch sind. Geschmolzenes Palmin löst sich in jedem Verhältniß in Aether auf.

Behandelt man das Palmin durch eine konzentrirte kochende Kaliauflösung, so riecht es stark nach dem ihm eigenthümlichen, flüchtigen Oel und verseift sich leicht, jedoch langsamer als das Ricinusöl selbst. Es bildet sich Oelsüß und eine besondere, der gewöhnlichen Seife ähnliche Verbindung, welche in Alkohol und Wasser löslich ist. Die wässerige Auflösung schäumt beim Schütteln und die Seife wird durch

Zugabe einer hinreichenden Menge Kochsalzes zersetzt und schwimmt dann auf der Flüssigkeit, die nun durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird.

Hat man diese Seife unter Erwärmung in einer großen Menge Wasser aufgelöst, und gießt nun einen Ueberschuß von Salzsäure hinzu, so zersetzt sich dieselbe und liefert eine fettigsaure Substanz, welche beim Erkalten eine krystallinische Masse bildet.

Erhitzt man das Palmin in einer Glasretorte, so schmilzt es bald, vergrößert sein Volum, und fängt an zu kochen; es entwickelt Gase, Wasserdampf und ein bräunliches, stark nach dem flüssigen Oel riechendes Fett, das bei gewöhnlicher Temperatur liquid ist, und ungefähr die Hälfte des angwandten Oels beträgt.

Die Destillation hört auf, wenn sie diesen Punkt erreicht hat; der noch in der Retorte befindliche Rückstand bläht sich dann plötzlich auf, ohne daß man es verhindern könnte, und erfüllt den ganzen Retortenhals. Diese dem Ansehen nach harzige Substanz ist derjenigen sehr ähnlich, welche sich im gleichen Zeitpunkt und auf dieselbe Weise, bei der Destillation des Ricinusöls bildet, und unterscheidet sich nur dadurch, daß sie statt der schönen goldgelben Farbe, welche letztere besitzt, braunroth gefärbt ist.

Das Destillationsprodukt ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und beträgt ungefähr die Hälfte der angewendeten Menge von Palmin. Wird es aufs Neue mit Wasser destillirt, so liefert es ungefähr den dritten Theil des Gewichts an flüchtigem riechendem Oel, und läßt als Rückstand ein festes sehr saures Oel, welches in jedem Verhältniß in Alkohol löslich ist, von schwacher Aetzkalilösung aufgenommen wird und bei 0° liquid ist.

Reibt man dieses Oel in der Kälte mit einem Zehentel seines Gewichtes gebrannter Magnesia zusammen, so verbindet es sich schnell mit derselben, unter Wärmeentwickelung, während die Masse dick und hart, spröde und durchsichtig wird. Diese Magnesiaverbindung löst sich leicht in Alkohol auf, wodurch es in zwei Theile zerfällt, von denen der eine leichter löslich als der andere ist.

Zersetzt man den weniger löslichen Antheil durch verdünnte Schwefelsäure, so erhält man eine ölige Substanz, welche bei 0° noch flüssig ist; sie gerinnt nur leicht und liefert etwas feste Substanz, aber so wenig, daß diese nur einen äußerst kleinen Theil des angewandten Gewichtes Palmin beträgt.

Obgleich also unter Einwirkung der Alkalien das Palmin sich unmittelbar in Palminsäure verwandelt, welche bei 50° schmilzt, und obschon diese Säure sogar großentheils unverändert überdestillirt, so scheint es doch gewiß zu seyn, daß das Palmin durch Destillation keine Palminsäure giebt. Es ist daher eine genauere Untersuchung der durch Destillation des Palmins erzeugten Säure nöthig. Vielleicht ist diese identisch mit der Ricinusölsäure.

Palminsäure. (Acide palmique.)

3093. Man bereitet die Palminsäure aus dem Palmin auf dieselbe Weise wie die Elaidinsäure aus Elaidin. Sie ist jedoch viel schwieriger krystallinisch herzustellen, und zuweilen scheidet sich die weingeistige Lösung desselben in eine obenauf schwimmende ölige Flüssigkeit, welche erstarrt, und in eine darunter befindliche Auflösung, welche mehr oder minder regelmäßige Krystalle liefert.

Sie bildet seidenglänzende Nadeln, welche bei 50° schmelzen; bei dieser Temperatur vereinigt sie sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß. Bei der Destillation geht sie zum Theil unzersetzt über, der zersetzte Antheil aber liefert eine brenzlich ölige Substanz, hinterläßt einen kohligen Rückstand, und verbreitet denselben Geruch, den man bei der Destillation des Ricinusöles wahrnimmt.

In 100 Th. wasserhaltiger Palminsäure beträgt der Sauerstoff des Wassers 3,4 Th. und kommt also dem Sauerstoffgehalt der Basis in den neutralen palminsauren Salzen ganz gleich.

Palminsaure Salze oder Palmate. (Palmates). Diese Salze werden wie die elaidinsauren Salze bereitet. Das neutrale palminsaure Natron reagirt auf die Pflanzen-

farben alkalisch; eine heiß bereitete weingeistige Auflösung erstarrt beim Erkalten, ohne Krystalle zu liefern; auch krystallisirt die wässerige Auflösung nicht. Durch wenig Wasser wird das Salz zersetzt, und bildet ein in Alkohol lösliches saures Salz, welches in Nadeln krystallisirt.

Die palminsaure Magnesia ist in Alkohol löslich, besonders wenn man diesen erwärmt; beim Erkalten setzen sich aus der Auflösung kleine Blättchen ab, welche noch unter 100° schmelzen.

Das palminsaure Kupfer ist schön grün und löst sich etwas in kochendem Alkohol auf, wirkt aber dieser längere Zeit darauf ein, so zersetzt sich das Salz endlich in Säure, die sich darin auflöst und in braunes Oxyd, welches sich präzipitirt.

Das palminsaure Blei löst sich in kochendem Alkohol leicht auf und die gesättigte Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte. Die verdünnte Auflösung setzt seidenglänzende Nadeln ab.

Das palminsaure Silber ist im Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in Ammoniak auf.

Roccellsäure.

Synon. Lat. Acidum roccellicum. Franz. Acide roccellique.

Heeren, Schw. Seidels J. LIX, 346. Liebig Poggend. Ann. XXI, 31.

3094. Diese Säure ist starr; wird sie geschmolzen, so bildet sie bei 122° wieder eine krystallinische Masse. Im kalten und warmen Wasser ist sie unlöslich. Sie löst sich dagegen in weniger als dem doppelten Gewichte kochenden Alkohols, und krystallisirt beim Erkalten in kurzen Nadeln. Auch im Schwefeläther ist sie sehr löslich und krystallisirt daraus wieder in zarten Krystallen, welche sich bei mikroscopischer Betrachtung als kleine viereckige Tafeln darstellen, und beim Schmelzen kein Wasser abgeben; durch Destillation wird die Roccellsäure zum Theil zersetzt. In hinreichend ho-

her Temperatur entzündet sie sich und brennt gleich den Fettsubstanzen.

Heeren entdeckte die Roccellsäure in einer Flechte, der Roccella tinctoria, woraus die Orseille oder das Lackmus bereitet wird. Um sie darzustellen, zieht man diese Flechte durch konzentrirtes Ammoniak aus, verdünnt die Auflösung und mischt sie mit aufgelöstem Chlorcalcium; der sich bildende Niederschlag wird dann ausgewaschen und durch Salzsäure zersetzt. Man löst ihn nachher in Schwefeläther auf und erhält so die Roccellsäure vollkommen rein. Nach Liebigs Analyse wäre diese Säure zusammengesetzt aus:

32 At. Kohlenstoff	— 1299,48	oder	68,42
32 At. Wasserstoff	— 199,68		10,53
4 At. Sauerstoff	— 400,00		21,05
1 At. wasserfreie Roccellsäure	1899,16		100,00

Da Liebig aber dafür hält, daß sie eigentlich aus

32 At. Kohlenstoff	— 1223,04	oder	67,60
32 At. Wasserstoff	— 187,50		10,35
4 At. Sauerstoff	— 400,00		22,05
1 At. Säure	— 1810,54		100,00

bestehe, so geht daraus hervor, daß diese Analyse noch nicht als zuverlässig genau betrachtet werden kann, sondern noch wiederholt werden muß.

Roccellsaure Salze oder Roccellate (Roccellates). Diese Salze haben große Aehnlichkeit mit den Seifen. Die Auflösungen von roccellsaurem Kali und Ammoniak schäumen beim Schütteln. Die Roccellsäure in den neutralen Roccellaten enthält viermal so viel Sauerstoff, als die dadurch neutralisirte Basis.

Roccellsaures Kali. Dieses Salz krystallisirt in dünnen Blättchen und ist im Wasser leicht löslich.

Roccellsaurer Kalk. Er bildet einen weißen im Wasser unlöslichen Niederschlag, und scheint weder einen Ueberschuß von Basis noch von Säure aufnehmen zu können.

Kastaniensäure oder Aesculinsäure. (Acide esculique.)

Fremy, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3095. Behandelt man die pulverisirten Roßkastanien mit Alkohol von 36°, so erhält man durch Abdampfen desselben eine blaßgelbe klebrige Masse, welche sich zuweilen in Flocken aus dem Alkohol absetzt. Diese Substanz gleicht derjenigen sehr, welche Bussy aus der ägyptischen Seifenwurzel dargestellt und Saponin genannt hat.

Fremy hat gezeigt, daß man aus diesen beiden Saponinvarietäten eine eigenthümliche Säure abscheiden kann.

Das Saponin der Kastanien und das der Seifenwurzel unterscheiden sich übrigens von einander, allein nicht wesentlich.

Behandelt man das Kastaniensaponin oder das der Seifenwurzel mit Säuren in der Kälte, so erzeugt sich nichts, erhitzt man aber die Flüssigkeit bis 90 oder 100°, so fällt sogleich eine weiße Substanz nieder, welche Kastaniensäure ist.

Behandelt man das Kastaniensaponin mit kochendem Kali im Ueberschusse, so erhält man eine Verbindung des Kali mit Färbestoff, während sich auch Kastaniensäure bildet, die gleichfalls mit dem Kali sich vereinigt. Die Verbindung des Farbstoffs mit Kali ist im schwachen Alkohol unlöslich, dagegen löst sich das kastaniensaure Kali darin auf. Behandelt man das kastaniensaure Kali mit einer Säure, in der Kälte, so wird die Kastaniensäure sogleich gefällt.

Diese Säure ist im Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol auf, und setzt sich daraus wieder in krystallinischen Körnern ab.

Durch trockne Destillation läßt sich daraus kein besonders Produkt erzeugen. Sie löst sich in heißer Salpetersäure auf, wobei salpetrige Säure sich entbindet, und verwandelt sich in ein gelbes Harz. Die in diesem Harze stets noch vorhandene Salpetersäure macht es sehr schwierig, die zwischen ihm und der Kastaniensäure stattfindende Mischungsverschiedenheit genauer zu bestimmen. Dieses Harz löst sich leicht in Kali auf, fällt man es aber aus dieser Auflösung,

wieder durch eine Säure, so hält es noch Stickstoff zurück. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:

104 At. Kohlensäure	3979,04	oder	57,19
92 At. Wasserstoff	575,0		8,27
24 At. Sauerstoff	2400,0		34,54
1 At. Kastaniensäure	6954,04		100,00

Man ersieht hieraus, daß die Sättigungscapacität der Kastaniensäure sehr gering ist, dieß stimmt aber mit allen ihren Eigenschaften überein, denn die kastaniensauren Salze werden durch Kohlensäure zersetzt, was eine äusserst schwache Verwandtschaft zu den Basen beurkundet.

Das kastaniensaure Kali, Natron und Ammoniak sind so leicht löslich im Wasser, daß sie nicht einmal krystallisiren, und daher nur in Gallertform erhalten werden können. In Alkohol von 40° sind sie unlöslich; dagegen krystallisiren sie aus einem Alkohol von 20° in schönen perlmutterglänzenden Schüppchen. Diese Salze sind sauer; die übrigen Aesculate sind alle im Wasser unlöslich, lösen sich aber sämmtlich in schwachem Alkohol auf, aus welchem sie wieder heraus krystallisiren.

Die Kastaniensäure und das Saponin haben einige Aehnlichkeit mit einer in der Sassaparill aufgefundenen eigenthümlichen Substanz, dem Sassaparin.

Saponin. (Saponine)

Bucholz, dessen Taschenbuch f. S. 1811. 33. Henry und Plisson, Journal de Pharm. XIV, 249. Bussy, ebend. XIX, 1. Blei, Trommsdorff N. J. XXIV, St. 1. S. 95.

3096. Die Kenntnisse, welche wir über diese Substanz haben, sind noch mangelhaft; und es ist deshalb auch schwierig, ihr die rechte Stelle im Systeme der organischen Chemie anzuweisen. Aus diesem Grunde beschreiben wir sie hier zunächst der Säure, welche aus ihr erzeugt wird. Bussy hat das Saponin aus der ägyptischen oder levantischen Seifenwurzel ausgeschieden, welche man als die Wurzel der gypsophila struthium betrachtet; Bucholz hat einen ähnlichen

Körper aus der offizinellen Seifenwurzel erhalten, und Henry und Boutron fanden dieselbe Substanz in der Rinde der Quillaja saponaria; endlich hat Fremy sie auch in den Roßkastanien gefunden. Man darf daher wohl annehmen, daß das Saponin eine in der Pflanzenwelt weit verbreitete Substanz ist.

Bussy behandelt, um dasselbe darzustellen, die ägyptische pulverisirte Seifenwurzel durch kochenden Alkohol von 36°. Man erhält diesen einige Minuten lang kochend, filtrirt dann und läßt die Flüssigkeit erkalten. Das Saponin fällt nun zum Theil nieder und wird durch Filtriren auf einem Leinentuch von der Auflösung geschieden. Wird der Alkohol abgedampft, so erhält man einen Extract, den man wie die Wurzel behandelt, und der dann ein neues Quantum Saponin liefert.

Diese Substanz ist weiß, krystallisirt nicht, läßt sich leicht zerreiben, und hat einen andauernd scharfen und stechenden Geschmack. Das Pulver desselben erregt starkes Niesen. Im Wasser ist sie in jedem Verhältniß löslich; die Auflösung ist anfangs trübe, wird aber später durch wiederholtes Filtriren klar; beim Schütteln schäumt sie sehr stark, selbst wenn sie nur ein Tausendtel Saponin enthält.

Zu gleichem Gewicht im Wasser aufgelöst bildet es damit keinen so dicken Schleim als das Gummi; wird es zur Trockne abgedampft, so bleibt ein glänzender Firniß zurück, der sich leicht vom Gefäße ablöst und pulverisiren läßt. Der schwache Alkohol nimmt das Saponin in jedem Verhältniß auf, während der reine kochende Alkohol nur fünf Prozente davon auflöst. Der Aether wirkt nicht darauf ein, und entzieht ihm bloß das zufällig damit gemengte Fett, und zwar indem man die Wurzel selbst oder das Saponin damit behandelt.

Der Destillation unterworfen bläht es sich auf, wird schwarz und giebt viel saures brenzliches Oel. An der Luft brennt es, bläht sich gleichfalls auf und verbreitet einen aromatischen Geruch.

Nach Fremy wird es durch Kochen mit Säuren in Kastanienzäure verwandelt. Nach Bussy wird es durch ko-

chende Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe angegriffen, indem sich ein gelbes Harz, Schleimsäure und Oxalsäure bildet.

Die kochenden Alkalien verwandeln es nach Fremy in kastaniensaure Salze; dagegen wirken nach Bussy die schwachen alkalischen Auflösungen in der Kälte nicht darauf ein; das Barytwasser macht jedoch eine Ausnahme hiervon, und giebt in den konzentrirten Auflösungen des Saponins einen weißen Niederschlag.

Das neutrale essigsaure Blei trübt dessen Auflösungen nicht, allein mit dem basischen Bleiacetat liefern sie einen weißen käsigen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse des Saponins wieder auflöst. Nach Bussy besteht es aus

104 At. Kohlenstoff	3974,8	oder	51,3
92 At. Wasserstoff	575,0		7,4
32 At. Sauerstoff	3200,0		41,3
	7749,8		100,0

Es fand derselbe Chemiker, als er die neutrale Verbindung von Bleioxyd und Saponin, die durch vorsichtiges Eingießen vom basischem Bleiacetat in eine Saponinauflösung erhalten worden, analysirte, daß sie in 100 Theilen 72,8 Saponin und 27,2 Bleioxyd enthalte, wodurch das Atomgewicht des Saponins sich auf 3730 berechnet. Da diese Zahl fast gerade die Hälfte der vorigen ist, so vermuthe ich, daß die nachstehenden Formeln sowohl für die Kastaniensäure als für das Saponin vorzuziehen sind; nämlich

Saponin . . . $C^{52}H^{46}O^{16}$
Kastaniensäure . $C^{52}H^{46}O^{12}$

Die von Fremy für neutral gehaltenen Aesculate würden dann saure Salze seyn.

Kapitel V.

Fixe ternäre Säuren.

3058. Die in diesem Kapitel zusammengestellten Säuren sind weder an freier Luft noch im luftleeren Raume flüchtig. Sie zersetzen sich gewöhnlich in der Hitze, liefern dann neue Säuren, welche Brenzsäuren genannt werden, und die beständiger sind als diejenigen, aus welchen sie erzeugt werden. Erhitzt man sie mit einem Ueberschuß von Kalihydrat, so verwandeln sie sich in sauerkleesaures und essigsaures Kali.

Fast alle diese Säuren sind starr, im Wasser löslich und krystallisirbar. Im Allgemeinen enthalten sie wenig Wasserstoff dagegen aber viel Sauerstoff.

Eine Menge dieser Säuren finden sich in vielerlei Früchten und verdienen eine besondere Beobachtung, weil man sehr wichtige Anwendung von ihnen macht.

Wir zählen hier diese Säuren, so wie diejenigen, welche aus ihnen erst erzeugt werden, alle auf.

Weinsteinsäure
Paraweinsteinsäure
Brenzweinsteinsäure

Zitronensäure
Brenzzitronensäure
Aepfelsäure
Malealsäure
Paramalealsäure

Mekonsäure
Brenzmekonsäure
Metamekonsäure

Gerbsäure
Gallussäure
Brenzgallussäure
Metagallussäure

Chinasäure
Brenzchinasäure

Oxalwasserstoffsäure
Gallertsäure
Humussäure

Weinsteinsäure.

Synon. Weinsäure, wesentliches Weinsteinsalz. Lat. Acidum tartaricum, Sal essentiale tartari. Franz. Acide tartarique s. tartrique.

Retzius und Scheele, Crell's chem. Journ. II, 179. Richter, dessen neuere Gegenst. der Chem. VI, 39. Thenard, Scherer J. VIII, 630. Destouches, Ann. de Chim. LXI, 180 u. LXII, 39. Henry, ebend. LXXII, 309. Figuier, ebendas. LXXXI, 198. Vogel, Schw. J. XVIII, 189. Osann, Kastn. Arch. III, 204 und 369; V, 107. Fabroni, Ann. de Ch. et Ph. XXV, 9. Rose, Ann. de Ch. et de Ph. XXII, 356. Gerber, Brandes Arch. XXVI, 74. Funke, ebend. XXVI, 83. Berzelius, Pogg. Ann. XIX, 306. 324. Dulk, Schw. n. Jahrb. d. Ch. u. Ph. LXIV, 180. Pelouze, Pogg. Ann. XXVI, 343. Gay-Lussac Ann. de Ch. et Ph. III, 281. Robiquet Journ. de Pharm. IX, 330. Soubeiran, ebendas. I, 395. Poutet, ebendas. X, 246. Desfosses, Bullet. de Pharm. XV, 613.

3098. Die Weinsteinsäure findet sich zuweilen ganz frei in der Natur, gewöhnlich aber doch als saures weinsteinsaures Kali oder als neutraler weinsteinsaurer Kalk. Sie kommt in verschiedenen Früchten und besonders in den Weintrauben vor, welche so viel doppeltweinsteinsaures Kali enthalten, daß man dasselbe zur technischen Benutzung in großen Massen daraus gewinnt. Da dieses Salz in Wasser, welches ein merkliches Quantum Weingeist enthält, unlöslich ist, so setzt es sich aus den Weinen mit etwas weinsteinsaurem Kalk und Farbstoff in Krystallen ab; dieß ist dann der rohe Weinstein. Die darin enthaltene Weinsteinsäure besteht aus:

8 At. Kohlenstoff	305,76	oder	36,81	
4 At. Wasserstoff	24,96		3,01	100,0
5 At. Sauerstoff	500,00		60,18	
1 At. wasserfr. Weinsteinsäure	830,72		88,00	100,0
2 At. Wasser	112,48		12,00	
1 At. krystall. Weinsteinsäure	943,20			

Es ist kein Unterschied zwischen krystallisirter und ausgetrockneter Säure, denn sie nimmt beim Krystallisiren nur zwei Atome Wasser auf, die ihr nicht anders wieder entzo-

gen werden können, als wenn man sie mit einer Basis verbindet.

Die Weinsteinsäure krystallisirt nach Peclet in sechsseitigen Säulen, an welchen je zwei Seiten parallel sind, und die sich in eine dreiseitige Pyramide endigen. Die vier größern stumpfen Winkel haben 129° und die beiden kleinern 102°. Die Neigungswinkel der Pyramide sind 102½°, 122° und 125°. Krystallisirt sie langsam, so werden zwei gegenüber liegende Seiten so groß, daß der Krystall eine Tafel zu seyn scheint. Die Weinsteinsäure ist an der Luft unveränderlich, schmeckt sehr sauer und reagirt äußerst stark auf das Lackmus. Kaltes Wasser löst die anderthalbfache, kochendes Wasser aber die doppelte Gewichtsmenge davon auf. Die Auflösung zersetzt sich nach und nach an der Luft, überzieht sich mit Schimmel und giebt Essigsäure. Auch in Alkohol ist sie löslich, jedoch in geringerer Menge, und krystallisirt daraus regelmäßiger, als aus der wäßerigen Auflösung. In 100 Theilen einer Auflösung von Weinsteinsäure ändert sich der Gehalt an krystallisirter Säure, je nach dem spezifischen Gewicht in folgendem Verhältniß.

Spez. Gewicht.	Säuregehalt in 100 Th. Auflösung.	Spez. Gew.	Säuregehalt in 100 Th. Auflösung.
1,008	1,63	1,160	32,06
1,023	5,00	1,174	34,24
1,040	9,06	1,200	39,04
1,068	14,28	1,208	40,00
1,080	17,45	1,240	46,03
1,109	22,27	1,274	51,42
1,120	24,98	1,280	52,59
1,122	25,00	1,320	58,75
1,155	30,76	1,360	64,56

Bei mäßiger Erwärmung schmilzt die Weinsteinsäure und ändert sich, wenn man die Hitze nicht steigert, dergestalt um, daß sie mit Kalk ein lösliches Salz bildet, während der gewöhnliche weinsteinsaure Kalk fast ganz unlöslich ist. Sie nimmt übrigens ihren ursprünglichen Zustand wieder an, wenn man sie mit einer kräftigen Basis verbindet. Erhitzt man diese Säure noch stärker, so bläht sie sich auf, erleidet

eine Zersetzung und riecht nach verbranntem Zucker. Sie liefert ein brenzliches Liquidum, welches Essigsäure, brenzliche Weinsteinsäure, eine ölige Substanz und geistige Flüssigkeit enthält, die Aehnlichkeit mit Brenzessiggeist hat. Auch Gase entwickeln sich, die ein Gemenge aus Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas sind; als Rückstand verbleibt Kohle.

Durch Einwirkung der Salpetersäure verwandelt sich die Weinsteinsäure in Sauerkleesäure; Schwefelsäure erzeugt aus ihr Essigsäure, zugleich aber noch andere Nebenprodukte, wie Kohlensäure, schwefelige Säure und Kohlenoxyd. Läßt man ein Gemenge von Schwefelsäure und Braunstein in der Hitze auf sie einwirken, so erhält man Ameisensäure und Kohlensäure. Aetzkali zerstört sie bei 200° und verwandelt sie in essigsaures und oxalsaures Kali, wie Gay-Lussacs Versuche bewiesen haben. Hierbei reagiren bloß die Bestandtheile in der Säure auf einander, und geben ein halbes Atom wasserhaltige Essigsäure und ein Atom oxalsaures Kali, wie dieß in folgender Formel ausgedrückt ist:

$$C^{16}H^{8}O^{10} = C^{8}H^{6}O^{3},H^{2}O + 2\,C^{4}O^{3}$$

Es entbindet sich bei dieser einfachen Reaction kein Gas; es bedarf übrigens nur einer Hitze von 200° und ein Kaliquantum, welches doppelt so groß ist als das, welches zur Sättigung der angewandten Säuremenge erforderlich wäre.

Die Weinsteinsäure giebt mit Kalk-, Baryt-, und Strontianwasser, so wie mit essigsaurem Blei weiße Niederschläge, welche sich in einem Ueberschuß der Säure wieder auflösen. Sie kann die Salze, welche Mineralsäuren enthalten, nicht zersetzen, außer wenn unlösliche Niederschläge von doppeltweinsteinsauren Salzen sich bilden können. Dieß findet z. B. statt, wenn man Weinsteinsäure in konzentrirte Kaliauflösungen gießt.

Die Weinsteinsäure kann sich mit andern schwachen Säuren vereinigen, mit welchen sie sehr leicht lösliche Verbindungen bildet. So löst sie z. B. die Titansäure auf, und bildet mit Borsäure eine zerfließliche Verbindung, welche aber schon durch vieles Wasser wieder zersetzt werden kann.

3099. Man stellt die Weinsteinsäure aus dem doppeltweinsteinsauren Kali dar, welches unter dem Namen gereinigter Weinstein oder Cremor tartari bekannt ist. Man erhitzt Wasser in einem Kessel und giebt ungefähr einen Theil gestoßenen Weinstein zu 10 Theilen Wasser. Hierauf rührt man Kreide in die Flüssigkeit, und zwar, indem man sie, der gleichmäßigen Vertheilung wegen, durch ein Sieb hineinfallen läßt. Es entsteht nun von der sich entwickelnden Kohlensäure ein starkes Aufbrausen, woran man erkennt, wie viel Kreidezusatz erforderlich ist. Man hat 1 Theil Kreide zu vier Theilen Weinstein nöthig. Es bildet sich ein Niederschlag von weinsteinsaurem Kalk, während neutrales Kalitartrat aufgelöst bleibt. Um auch dieses zu zersetzen, wendet man Chlorcalcium an; es bildet sich wiederum ein Niederschlag von Kalktartrat, welcher mit dem vorigen vereinigt und mit Schwefelsäure behandelt wird, welche sich des Kalkes bemächtigt und die Weinsteinsäure frei macht.

Desfosses versuchte diese Bereitung ökonomischer zu machen. Er nimmt ein Atom Weinstein, löst ihn in kochendem Wasser auf und giebt ein Atom Kreide hinzu, wodurch ein Atom Kalktartrat niederfällt, während ein Atom Kalitartrat aufgelöst bleibt.

Der gesammelte weinsteinsaure Kalk wird nun mit einem Atom Schwefelsäure zusammengebracht, wodurch ein Atom schwefelsaurer Kalk gebildet, und ein Atom Weinsteinsäure frei wird. Man süßt das Gemenge aus, um alle Weinsteinsäure daraus abzuscheiden.

Hierauf bringt man das bei diesen beiden Operationen erhaltene neutrale weinsteinsaure Kali, so wie den Gyps miteinander in Berührung und kocht das Gemenge einige Minuten lang. Man erhält nun schwefelsaures Kali und weinsteinsauren Kalk. Letzterer wird ausgesüßt, und wieder durch ein Atom Schwefelsäure zersetzt. Die aufgelöste Weinsteinsäure wird dann vereinigt und abgedampft. Sie krystallisirt erst, wenn die Auflösungen auf dem Aräometer 36 bis 38° zeigen, und ziemlich zähflüssig sind. Die Krystallisation geht leichter vor sich in einem geheizten Raum, als in der Kälte. Man reinigt die erhaltene Säure durch wiederholtes Um-

kryſtalliſiren. Die erſten Anſchüſſe liefern deutlicher ausgebildete und größere Kryſtalle. Durch etwas Thierkohle kann ſie vollkommen ſo rein und farblos dargeſtellt werden, wie ſie jetzt im Handel vorkommt. Man muß zu dem Ende aber thieriſche Kohle anwenden, welche zuvor mit Salzſäure ausgewaſchen worden.

In den Laboratorien kann man zur Darſtellung dieſer Säure auch weinſteinſaures Blei anwenden, indem man durch die in Waſſer aufgeſchlämmte Maſſe, Schwefelwaſſerſtoffgas leitet.

Die Weinſteinſäure wird in den Kattundruckereien angewendet. Man erſetzt zuweilen die Zitronenſäure durch ſie bei Bereitung von limonadeähnlichen Getränken. Auch in der Medizin wird ſie angewendet. In den Laboratorien wird ſie als Reagens zur Entdeckung des Kali's gebraucht, oder um die Fällung gewiſſer Oxyde, wie z. B. des Antimonoxyds, der Titanſäure u. ſ. w. zu verhindern.

3100. **Weinſteinſaure Salze oder Tartrate.** (Tartrates) Die baſiſchen Metalloxyde erfordern zu ihrer Sättigung eine Menge Weinſteinſäure, die genau fünfmal mehr Sauerſtoff enthält als die Baſis. Die ſauren Tartrate enthalten gewöhnlich die doppelte Menge Säure. Die weinſteinſauren Salze verbinden ſich untereinander gerne zu Doppelſalzen. Dieſe Doppelſalze ſind entweder neutral oder baſiſch, und faſt alle auflöslich, wenn ſie Kali oder Natron enthalten. Sie ſcheinen zuweilen mehrere Antheile überſchüſſiger Baſis aufnehmen zu können, jedoch in denjenigen Salzen, welche zwei Theile Baſis enthalten und die ſich äußerſt leicht bilden, und am genaueſten bereits unterſucht ſind, verhält ſich der Sauerſtoffgehalt beider Baſen zu dem der Säure wie 2 : 5.

Die ſauern Tartrate von Kali, Natron und Ammoniak ſind minder löslich im Waſſer, als die neutralen. Alle übrigen weinſteinſauren Salze werden durch einen Säureüberſchuß auflöslich. Die ſtarken Baſen, mit Ausnahme derjenigen, deren Carbonate löslich ſind, bilden im Waſſer unlösliche oder mindeſtens doch wenig lösliche Tartrate. Die

Weinsteinsäure bildet dagegen sehr leichtlösliche Doppelsalze mit den indifferenten und selbst mit den sauren Oxyden.

Die Borsäure und der Borax steigern die Löslichkeit des Weinsteins bedeutend, und üben auch einen Einfluß auf das weinsteinsaure Natron, so wie auf andere Tartrate.

Die Tartrate zersetzen sich leicht im Feuer; es entbindet sich dabei Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd; als Destillat erhält man Wasser und eine ölige Substanz, während im Rückstand entweder kohlensaure Salze, Oxyde oder selbst Metalle und Kohle verbleiben, je nach Beschaffenheit der angewandten weinsteinsauren Salze. Enthielt das Salz einen Säureüberschuß, so verbreitet es einen dem verbrannten Zucker ähnlichen Geruch, gerade wie die ähnlich behandelte freie Weinsteinsäure, und liefert auch eine Brenzsäure; diese Erfahrung gilt wenigstens für das saure weinsteinsaure Kali.

Bis jetzt hat man in der Natur bloß neutrales Kalktartrat, Thonerdetartrat und Kalibitartrat aufgefunden.

Doppeltweinsteinsaures Kali und Kalibitartrat. Man kennt nur zwei Kalitartrate, das neutrale und das saure Salz. Das Bitartrat wird zur Bereitung der Weinsteinsäure und ihrer Verbindungen angewendet. Es wird Weinsteinrahm (Cremor tartari) genannt und auf sehr mannigfaltige Weise benutzt.

Dieses Kalitartrat setzt sich an den Wänden der Weinfässer in dünnen krystallinischen Blätern ab und bildet so mit etwas Kalktartrat und Weinhefe eine mehr oder minder dicke Kruste, den sogenannten Weinstein. Man unterscheidet weißen und rothen Weinstein, je nach dem er aus weißem oder rothem Wein sich absetzt. Beide Varietäten unterscheiden sich nicht wesentlich von einander, und durch Reinigung derselben erhält man den Weinsteinrahm. Diese Arbeit geschieht in Montpellier auf folgende Weise. Nachdem der rohe Weinstein vorher pulverisirt worden, kocht man ihn mit Wasser in großen Kesseln, zwei bis drei Stunden lang. Die erhaltene Auflösung läßt man drei Tage lang ruhig er-

kalten, und erhält dann einen schlammigen Niederschlag und Krystalle, welche sich an den Seitenwänden des Gefäßes ansetzen. Man sammelt diese und wäscht sie mit kaltem Wasser. Hierauf löst man sie in kochendem Wasser auf, und rührt 4—5 Prozent Thon und ebenso viel Thierkohle unter die Auflösung. Der Thon zieht den Farbstoff an und bildet, vermöge seines Thonerdegehaltes, damit eine unlösliche Verbindung. Die Operation geschieht in konischen Kesseln, welche sich am besten zur Scheidung der Flüssigkeit von dem erdigen Niederschlag eignen. Den Kessel läßt man acht Tage lang stehen, damit er langsam abkühlen kann. Die aus der Auflösung sich absetzenden Krystalle sind farblos und werden noch weißer, wenn man sie auf Leinentuch einige Tage lang der freien Luft aussetzt. Der also bereitete Weinsteinrahm enthält immer noch kleine Mengen von weinsteinsaurem Kalk. Die Mutterlauge wird zur Auflösung eines neuen Quantums Weinstein angewendet. Ihre Verwendung geschieht sehr regelmäßig, nämlich die von der zweiten Krystallisation wird zur ersten genommen, und die von der ersten, wendet man zum Waschen des schlammigen Absatzes an. Die letzten Mutterlaugen, welche reich an leicht faulenden Stoffen ist, wird in Gemüßgärten mit Nutzen zum Begießen gebraucht.

Das Kalibitartrat schmeckt schwach sauer, krystallisirt in kleinen dreiseitigen Säulen mit zweiflächiger Zuschärfung an den Enden. Man kann diesem Salze sein Krystallwasser entziehen, ohne daß es eine Zersetzung erlitte. Es besteht aus

2 At. Weinsteinsäure . .	1661,44	oder 73,85	100
1 At. Kali	587,91	26,15	
1 At. wasserfr. Kalibitartrat	2249,35	95,24	
2 At. Wasser	112,48	4,76	
1 At. Kalibitartrat . . .	2361,83	100,00	

Die Löslichkeit des doppeltweinsteinsauren Kali's, im Wasser von verschiedener Temperatur, ist in folgender Tabelle ausgedrückt.

Wasser von	lösen auf	Wasser von	lösen auf
0°	1,0	60°	3,5
10°	1,2	70°	4,8
15°	1,3	80°	6,8
20°	1,4	90°	9,5
30°	2,0	100°	14,0
40°	2,0	101,25	15,1
50°	2,6		

Der gereinigte Weinstein wird sehr häufig in der Färberei, entweder für sich allein oder mit Alaun gemengt, als Beitze angewendet.

In der Medizin gebraucht man ihn allein oder mit Borax verbunden als Abführungsmittel. Durch einen Zusatz von Borax oder Borsäure wird seine Löslichkeit ausserordentlich vermehrt, weshalb man dieses Arzneimittel löslichen Weinstein (Cremor tartari solubilis) genannt hat. In den Laboratorien glüht man ihn mit salpetersaurem Kali Behufs der Gewinnung eines reinen kohlensauren Kali's. Ein im Feuer behandeltes Gemenge von 1 Th. Weinstein mit 2 Th. Salpeter heißt weißer Fluß und besteht hauptsächlich aus kohlensaurem Kali. Der schwarze Fluß wird durch Glühen von 2 Th. Weinstein mit 1 Th. Salpeter bereitet, und unterscheidet sich vom erstern nur durch seinen Kohlengehalt. Calcinirt man den gereinigten Weinstein an der Luft für sich allein, so erhält man ebenfalls kohlensaures Kali. Glüht man ihn dagegen bei abgehaltener Luft, so erhält man ein inniges Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali, welches man zur Bereitung des Kaliums anwendet. Die Weinhefenasche wirkt nur vermöge des kohlensauren Kali's, welches aus dem in dieser Hefe enthaltenen Weinstein sich erzeugt.

Zuweilen wird der Weinstein mit Sand, Thon und andern im Wasser unlöslichen Substanzen verfälscht, welches man leicht erkennt, wenn man ihn in heißer alkalischer Lauge auflöst.

Löslicher Weinstein. (Cremor tartari solubilis). Unter diesem Namen begreift man verschiedene Verbindungen. Die merkwürdigste darunter ist das weinsteinsaure Doppelsalz von Borsäure und Kali. Es schmeckt nicht unange-

nehm sauer, krystallisirt nicht, zieht die Feuchtigkeit aus der Luft nicht merklich an, und löst sich in sehr wenig kaltem Wasser noch leichter aber im kochenden auf. Eine sehr konzentrirte Auflösung dieses Salzes bildet beim Erkalten eine blaulich weiße Gallerte. Der Alkohol wirkt nicht darauf ein. Die Schwefelsäure scheidet in der Siedhitze die Borsäure daraus ab, welche beim Erkalten des Gemenges krystallisirt.

Unter gewissen Umständen, welche bisher noch nicht genau ermittelt werden konnten, verliert dieses Doppelsalz im kalten Wasser seine Löslichkeit, ohne daß es seine übrigen Eigenschaften oder seine Mischung veränderte; es nimmt jedoch seine vorige Natur wieder an, wenn man es wenige Augenblicke mit Wasser kocht, und die zur Trockne abgedampfte Auflösung liefert vom löslichen Weinstein ein Gewicht, was dem ganz gleich kommt, welches man von der unlöslichen Substanz angewendet hat.

Man bereitet den löslichen Weinstein, indem man in der Siedhitze einen Theil Borsäure und vier Theile gereinigten Weinstein in 24 Theil Wasser auflöst. Die Auflösung wird dann so lange gekocht, bis die Flüssigkeit konzentrirt ist; hierauf mäßigt man das Feuer und rührt die Masse um, bis sie erstarrt und fast spröde wird. In kaltes Wasser gebracht, muß sich dieselbe nunmehr vollständig auflösen. Man trocknet sie nun in einer Trockenkammer vollkommen, und verwandelt den also erhaltenen löslichen Weinstein in Pulver. Sollte das Produkt nicht gänzlich im kalten Wasser sich auflösen, so zerrührt man es in dem doppelten Gewichte dieser Flüssigkeit, filtrirt und dampft aufs Neue zur Trockne ab. Es bleibt dann auf dem Filter gewöhnlicher Weinstein.

Der also erhaltene lösliche Weinstein enthält demnach etwas Weinstein; um ihn davon zu reinigen, löst man ihn wiederholt auf, und konzentrirt die Auflösung jedesmal wieder, bis sie endlich keinen gewöhnlichen Weinstein mehr absetzt.

Man muß zur Bereitung des löslichen Weinsteins durchaus entweder geschmolzenen oder durch wiederholte Krystallisation von Schwefelsäure oder Glaubersalz gereinigte Bor-

säure anwenden, weil ausserdem das Präparat einen unangenehmen Geschmack bekäme.

Eine andere Varietät des löslichen Weinsteins erhält man, wenn man 6 Th. gereinigten Weinstein und 2 Th. Borax in sechzehn Theilen Wasser fünf Minuten lang kocht; nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, dekantirt man sie, damit sich der kleine Antheil von weinsteinsaurem Kalk absetzt, welcher sich immer im Weinstein vorfindet. Die abgegossene Flüssigkeit enthält aber immer noch etwas davon aufgelöst.

Der auf diese Weise erhaltene lösliche Weinstein zerfließt an der Luft. Er löst sich in einem gleichen Gewichte Wassers von 12° C. auf, braucht aber nur die Hälfte davon in der Siedhitze. Die heiße Auflösung, welche nur mit dem halben Gewicht Wasser bereitet worden, besitzt Syrupskonsistenz und setzt nach einigen Tagen Krystalle von weinsteinsaurem Kalk ab. Die Auflösung dieses Doppelsalzes wird durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure nur sehr unvollkommen zersetzt, indem sich nur wenig Borsäure nach Behandlung mit diesen Säuren daraus absetzt. Ein anderer Antheil Borsäure bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst und zwar mit Hilfe der angewandten Säure; die größte Menge aber bleibt mit dem Tartrat verbunden und läßt sich durch keine Säure abscheiden.

Das borsaure Kali, Natron und Ammoniak verhalten sich gegen den Weinstein gerade so wie der Borax und das damit sich bildende Salz ist leicht löslich, sauer und zerfließlich.

Neutrales weinsteinsaures Kali oder tartarisirter Weinstein (Tartarus tartarisatus). Das ehedem als Arneimittel angewandte weinsteinsaure Kali wurde bereitet, indem man eine heiße Auflösung von kohlensaurem Kali mit pulverisirtem Weinstein sättigte. Dieses Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser, und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Es löst sich in vier Theilen kalten und in viel weniger heißen Wassers auf. Es krystallisirt nur schwierig und zwar erst in einigen Tagen aus sehr konzentrirten Auflösungen. Der kochende Weingeist, in welchem das Kalibitartrat vollkommen unlöslich ist, löst etwas vom Neutralsalze auf.

Die Löslichkeit dieses Salzes läßt sich durch eine gerade Linie ausdrücken, und die daraus abgeleitete Gleichung $x = 130 + 1{,}38\ t$. giebt die in 100 Th. Wasser aufgelösten Salzmengen für jede Temperatur an. Wir lassen hier einige Zahlen folgen:

bei 0° lösen sich in 100 Th. Wasser	130 Th.
10°	143,8
15°	150,7
100°	268,0

Weinsteinsaures Natron. Das neutrale Salz ist an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich und verwittert in gelinder Wärme. Es enthält 17 Prozent Wasser und löst sich leicht in diesem Liquidum auf, besonders in der Wärme; im absoluten Alkohol ist es gänzlich unauflöslich.

Das doppeltweinsteinsaure Natron enthält 15 Prozent Wasser und 1 Theil desselben bedarf 8 Theile kaltes und 1,8 Th. kochendes Wasser zur Auflösung.

Weinsteinsaures Natron und Kali, auch Natronhaltender Weinstein oder Seignettesalz. (Tartarus natronatus s. Sal polychrestum de Seignette). Man bereitet es, indem man eine heiße Auflösung von kohlensaurem Natron, mittelst gereinigtem Weinstein sättigt; die Flüssigkeit wird dann filtrirt, und zur Krystallisation gebracht. Dieses Salz ist ein gelindes Abführungsmittel, welches früher in hohem Rufe stand. Es schmeckt salzig und etwas unangenehm, und krystallisirt in großen prismatischen 8 bis 10seitigen Krystallen mit ungleichen Seitenflächen und abgestumpften Endflächen. Das Seignettesalz verwittert nur in warmer Luft und auf der Oberfläche; es besteht aus:

1 At. weinsteins. Natron	1221,64	oder	32,45
1 At. weinsteins. Kali	1418,63		37,67
20 At. Wasser	1124,90		29,88
	3765,07		100,00

Gießt man in eine Auflösung von weinsteinsaurem Kali-Natron, Chlor, Barium oder Calcium, so fällt ein schwerlös-

liches Doppelsalz von Natron- und Baryt- oder Kalk-Tartrat nieder.

Weinsteinsaurer Kalk. Im reinen Wasser ist er kaum löslich, löst sich aber bei Zusatz von Säure etwas auf. Verdünnte Salzsäure löst ihn auf und zersetzt ihn zugleich. Wird die Säure hierauf mit Ammoniak gesättigt, so wird wieder weinsteinsaurer Kalk gebildet, der nach einigen Stunden in langgezogenen Octaedern an den Seitenwänden des Gefäßes krystallisirt. Das Kali löst den weinsteinsauren Kalk auf, und die Flüssigkeit, wenn sie abgedampft wird, erlangt zuletzt einen Grad von Konzentration, bei welchem sie zu einer sehr konsistenten Gallertmasse erstarrt. Beim Erkalten wird sie jedoch wieder flüssig und klar. Der weinsteinsaure Kalk ist zusammengesetzt aus:

1 At. Weinsteinsäure .	830,72	70,00	100
1 At. Kalk	356,03	30,00	
1 At. wasserfr. Kalktartrat	1186,75	72,51	
8 At. Wasser . . .	449,92	27,49	
1 At. krystall. Kalktartrat	1636,67	100,00	

Die Bereitung dieses Salzes wurde bereits oben bei der Weinsteinsäure angegeben.

Weinsteinsaure Magnesia. Sie ist nur in einem Säureüberschuß etwas auflöslich, und wird im Feuer erst zersetzt, nachdem sie in Fluß gekommen ist.

Weinsteinsaure Thonerde. Dieses Salz ist leicht löslich, obgleich es nicht zerfließlich ist. Wird die Auflösung abgedampft, so bildet sie eine gummiähnliche Masse. Man fand dieses Tartrat im Lycopodium complanatum, dessen Infusion, vermöge des Gehaltes an diesem Salze, als Beitzmittel angewendet werden kann.

Die Weine und besonders die deutschen enthalten weinsteinsaure Thonerde in Verbindung mit weinsteinsaurem Kali. Selbst das neutrale weinsteinsaure Kali kann Thonerdehydrat in ziemlicher Menge auflösen, wodurch aber die Flüssigkeit nicht alkalisch wird.

Weinsteinsaures Eisen. Das Eisenoxydulsalz löst sich nur in dem 400fachen Gewichte kalten Wassers und in

etwas geringerer Menge kochenden Wassers auf. Mengt man eine Auflösung von Weinsteinsäure mit einer schwefelsauren Eisenoxydulsolution, beide heiß und konzentrirt, so setzt sich dieses Salz beim Erkalten der Flüssigkeit in weißen blätterigen Krystallen ab.

Das Eisen löst sich unter Wasserstoffentbindung in einer Weinsteinsolution auf. Kocht man 1 Th. Eisenfeilspäne und zwei Theile Weinstein mit Wasser, so erhält man ein schwerlösliches weißes Doppelsalz, welches man durch Dekantiren von den nicht angegriffenen Eisenfeilspänen scheidet, über welchen es schwimmt. Die Salzmasse wird nun zum dicken Brei abgedampft und Kugeln daraus geformt, die man Stahlkugeln (Globuli martiales) nennt. An der Luft werden sie allmählig schwarz durch höhere Oxydation des Eisens. Beim Gebrauche bindet man eine solche Kugel in Leinwand und hängt sie in das Wasser. Dieses löst nun ein Doppeltartrat und vor allem das weinsteinsaure Eisenoxyd-Kali auf, welches viel auflöslicher ist und sich erst durch Einwirkung des vom Wasser absorbirten Sauerstoffs bildet. Der auflösliche Eisenweinstein, der Stahlweinstein und die tartarisirte Eisentinctur sind Präparate, welche gleichfalls aus Weinstein und Eisenoxyd dargestellt werden.

Das weinsteinsaure Eisenoxyd ist braun, nicht krystallisirbar und auflöslich im Wasser u. Alkohol. Kali fällt daraus einen Theil des Eisenoxydes, wenigstens wenn das Salz nicht sehr sauer ist. Dagegen werden die Doppelsalze von weinsteinsaurem Kali und Eisen weder durch Kali, Natron oder Ammoniak, noch durch die Carbonate dieser Basen getrübt. Dagegen werden sie gefällt durch das gelbe Cyaneisenkalium, durch die schwefelwasserstoffsauren Alkalien und selbst durch Schwefelwasserstoff.

Das Doppelsalz von weinsteinsaurem Eisenoxydul und Oxyd ist bräunlich gelb. Es ist etwas mehr auflöslich, als das einfachweinsteinsaure Eisenoxydul.

Weinsteinsaures Zinnoxydul. Das Neutralsalz ist wenig auflöslich und krystallisirt in kleinen Nadeln. Durch etwas Säureüberschuß oder durch Zugabe von etwas weinsteinsaurem Kali wird die Auflöslichkeit sehr gesteigert.

Weinsteinsaures Zink. Es ist unlöslich, denn die Weinsteinsäure fällt die meisten Salzauflösungen dieses Metalls. Es bildet mit weinsteinsaurem Kali ein leichtlösliches Salz, welches gleich den Doppelsalzen von weinsteinsaurem Kali und Eisen, Zinn ꝛc. nicht durch Kali, Natron oder kohlensaure Alkalien getrübt wird. Die schwefelwasserstoffsauren Alkalien dagegen fällen alles Zink daraus.

Weinsteinsaures Antimon. Es krystallisirt in vierseitigen Säulen, welche sich leicht in Wasser auflösen und deliquesciren.

Weinsteinsaures Antimonoxyd und Kali. Der gewöhnliche Brechweinstein ist ein Doppeltartrat von Antimonoxyd und Kali, welches besteht aus:

2 At. Weinsteinsäure	1661,4	oder	37,87
1 At. Kali . . .	587,9		13,40
1 At. Antimonoxyd	1912,9		43,60
4 At. Wasser . . .	225,0		5,13
	4387,2		100,0

Der Brechweinstein krystallisirt in durchsichtigen Oktaedern, welche nach und nach undurchsichtig werden und verwittern. Sein Geschmack ist schrumpfend und eckelhaft. Ein Theil dieses Salzes erfordert zur Auflösung 14 Th. kaltes und 1,88 Th. kochendes Wasser. Die Auflösung desselben wird durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure getrübt; Kali und Natron fällen aber dieses Salz nicht. Baryt-, Kalk- und Strontianwasser fällen zugleich Antimonoxyd und ein Tartrat. Die Baryt-, Kalk- und Silbersalze erzeugen, vermöge doppelter Wahlverwandtschaft ein Doppelsalz, in welchem das Kali des Brechweinsteins durch die Basis des angewendeten Salzes ersetzt ist. Die Auflösungen der schwefelwasserstoffsauren Alkalien fällenden Brechweinstein, so wie andere Antimonoxydsalze orangefärbig, indem Goldschwefel gebildet wird. Die Galläpfelinfusion bildet damit einen blaßgelblich braunen Niederschlag. Durch Kalcination liefert der Brechweinstein eine pyrophorische Legirung von Antimon und Kalium.

Es ist dieses Salz ein kräftig wirkendes und sehr häufig gebrauchtes Arzneimittel; man giebt es in Dosen von 2 bis 3 Gran und oft noch weniger davon, als Brechmittel. In

Gaben von 20 bis 30 Gran täglich, erregt es nicht mehr, wie in kleinern Dosen, Erbrechen, sondern wirkt stark schweißtreibend. Auf der Haut eingerieben, entzündet es dieselbe und erzeugt Pusteln. Mit dem zehenfachen Gewichte Fett gemengt ist es die Spießglanzsalbe, welche gegen gewisse Krankheiten z. B. gegen die Lungensucht gebraucht wird, um die Säfte von dem leidenden Organe abzuleiten.

Man bereitet den Brechweinstein, indem man den gereinigten Weinstein entweder mit Antimonoxyd oder mit dem basischen Sulphat desselben sättigt; gewöhnlich wendet man hierzu nur das Spießglanzglas an, allein die oft variirende Zusammensetzung desselben macht diese Methode etwas unsicher. Man läßt das pulverisirte Spießglanzglas eine halbe Stunde lang mit 1½ Th. gereinigtem Weinstein und 12 Theilen Wasser kochen, indem man die Flüssigkeit beständig umrührt. Das meiste Schwefelantimon setzt sich in kastanienbraunen Flocken, als Mineralkermes zu Boden; eine kleine Quantität dieses Sulphurides wird auch durch die Einwirkung der Weinsteinsäure zersetzt, wobei sich etwas Schwefelwasserstoff nebst Antimonoxyd bildet; ersteres geht fort, und das letztere wird aufgelöst. Man läßt nun die Flüssigkeit erkalten, indem man den Kessel zudeckt. Hierauf sammelt man die Krystalle von Brechweinstein, die sich gebildet haben, und gießt die Flüssigkeit ab, die man nun zur Trockne abdampft, um die aufgelöste Kieselerde unlöslich machen, welche die Krystallisation hindert. Der Rückstand wird wieder in warmem Wasser aufgelöst. Die filtrirte und dann konzentrirte Auflösung liefert neue Krystalle, und auch die Mutterlaugen werden wiederholt zum Krystallisiren gebracht. Man vereinigt diejenigen Krystalle, welche gleich gefärbt sind, um sie mit einander zu reinigen. Zuerst werden sie mit der Mutterlauge und dann mit reinem Wasser gewaschen. Die gefärbten müssen wieder aufgelöst, und die Auflösung nöthigenfalls mit Eiweiß geklärt werden. Zuweilen setzen sich auf den Brechweinsteinkrystallen seidenglänzende Büschel von weinsteinsaurem Kalk ab, welche man mit einer feuchten Bürste wegschafft. Die Mutterlauge vom Brechweinstein enthält ein an Antimonoxyd reicheres Doppeltartrat, welches nicht krystallisirt.

Die Bereitung des Brechweinsteins mittelst basischem Antimonchlorid geschieht auf folgende Weise. Man nimmt 1250 Grammen Schwefelantimon, 6900 Gram. Salzsäure zu 22° und 80 Gram. Salpetersäure. Nachdem man das Sulphurid in einem Kolben gebracht, der doppelt so viel faßt, als das Volum der Substanzen, welche er aufnehmen soll, so gießt man ein oder zwei Kilogramme von dem Säuregemenge darauf, bis das Schwefelantimon an allen Punkten befeuchtet ist; man giebt hierauf den Rest der Säuren hinzu und stellt den Kolben in ein Sandbad, wo man ihn zum Sieden erhitzt und so lange darin erhält, bis die sich entbindenden Gase das mit essigsaurem Blei angefeuchtete Papier nicht mehr schwärzen.

Man läßt dann die Flüssigkeit erkalten und ruhig absetzen bis sie ganz klar erscheint. Hierauf dekantirt man und wäscht den gelblich grauen Niederschlag mit etwas Salzsäure aus, um alles aufgelöste Antimon wegzuschaffen. Die Flüssigkeiten werden dann vereinigt.

Eine beträchtliche Entbindung von Schwefelwasserstoff findet statt, wenn die Säuren auf das Schwefelantimon gegossen werden, weshalb man sich gegen seine schädliche Wirkung durch Verbrennen desselben zu verwahren suchen muß.

Die dekantirte Flüssigkeit wird nun zur Darstellung des Algarothpulvers oder des Antimonoxydchlorides verwendet. Man gießt es in eine große Menge Wassers und rührt es gehörig um; hierauf wird der Niederschlag gut ausgesüßt, bis das ablaufende Wasser das Lackmus nicht mehr röthet, und dann auf Leinentuch gebracht, wo er abtropfen kann; zuletzt trocknet man denselben bei gelinder Wärme. Von der oben angegebenen Menge Schwefelantimon und Säure erhält man 1025 Gram. trocknes Pulver und dieses wendet man nun zur Bereitung des Brechweinsteins an, indem man auf 100 Th. desselben 145 gereinigten Weinstein nimmt.

Man läßt 10 Kilogr. reines Wasser in einem eisernen Topfe kochen, und giebt dann die zuvor innig mit einander gemengten Pulver unter beständigem Umrühren in die kochende

Flüssigkeit und dampft nun diese rasch ab, bis sie 31° auf dem Aräometer zeigt. Hierauf filtrirt man und läßt die Salzlösung an einem ruhigen Ort krystallisiren. Der Brechweinstein scheidet sich bald ab, und schon den folgenden Tag ist die Krystallisation vollendet. Man dekantirt die Mutterlauge und trocknet die Salzkrystalle.

Um die Mutterlauge wieder anzuwenden, sättigt man die darin vorhandene überschüssige Säure, filtrirt und giebt diese Flüssigkeit zu derjenigen, welche man durch Auswaschen des zum vorigen Filtriren gebrauchten Papiers erhalten hat. Die vereinigte Flüssigkeit wird nun bis auf 32° konzentrirt und zur Krystallisation hingestellt. Man erhält ein neues Quantum Brechweinstein, und dampft nun die rückständige Mutterlauge zum letzten Mal ein und zwar wieder bis auf 32°. Die beiden letztern Produkte werden umkrystallisirt, weil sie durch etwas Eisenoxyd gefärbt sind.

Nachdem die dritte Krystallisation vorgenommen worden, behandelt man die Mutterlauge nicht weiter, denn der daraus sich absetzende Brechweinstein würde nur mit andern Salzen verunreinigt seyn.

Weinsteinsaures Kupferoxyd. Es bildet dunkelbläulich grüne Krystalle; gerade so verhält sich auch das Doppelsalz von weinsteinsaurem Kali-Kupfer. Man wendet dieses Salz als Malerfarbe an, und bereitet es gewöhnlich, indem man 2 Th. Grünspan und 1 Theil gereinigten Weinstein mit Wasser erhitzt.

Weinsteinsaures Blei. Es fällt als krystallinisches, im Wasser unlösliches wasserfreies Pulver nieder, wenn man ein auflösliches Bleisalz mit Weinsteinsäure oder weinsteinsaurem Kali zusammenbringt. Es besteht aus:

1 At. Weinsteinsäure .	830,72	oder 37,51
1 At. Bleioxyd . .	1394,60	26,49
	2225,32	100,00

Traubensäure.

Synon. Paraweinsteinsäure. Voghesensäure. Lat. Acidum racemicum. Franz. Acide racemique s. paratartrique.

John, Handwörterbuch d. Chem. IV, 125. Gay-Lussac, Schw. J. XLVIII, 381. Walchner, Schw. J. XLIX, 238. und in Gmelin Handb. d. theoret. Chemie, 3te Aufl. II, 53. Berzelius Pogg. Ann. XIX, 319. Geiger, Magaz. f. d. Pharm. XX, 349. Pelouze, Pogg. Ann. XXVI, 343.

3101. Die Traubensäure wurde zuerst von Kästner in Thann (Vogesen) und zwar im Weinstein entdeckt. Man nannte sie Traubensäure wegen ihres Vorkommens in manchen Trauben, und Paraweinsteinsäure, weil sie mit der Weinsteinsäure isomerisch ist. Diese Säure ist ebenso zusammengesetzt und hat dieselbe Sättigungscapacität, wie die Weinsteinsäure, unterscheidet sich aber von dieser wiederum dadurch, daß sie im krystallisirten Zustand zweimal so viel Wasser als diese enthält. Sie verliert davon beim Austrocknen die Hälfte und enthält dann dieselbe Wassermenge wie die vorige. Krystallisirt besteht sie aus:

1 At. wasserfreier Traubensäure	830,72	oder:	78,70
2 At. Wasser	224,96		21,30
1 At. krystallis. Traubensäure	1055,68		100,00

Die Traubensäure krystallisirt leichter, als die Weinsteinsäure, und die Krystalle sind wasserhelle, schiefe, rhomboidische Säulen. Mäßig erwärmt, verwandeln sie sich in ein weißes Pulver, indem sie Wasser verlieren. Nach Walchner löst sich 1 Th. davon in 5¾ Th. Wasser von 15° C auf. Der Alkohol löst weniger davon auf. Sie schmeckt stark sauer, und ist ganz geruchlos. In der Hitze schmilzt sie leicht und liefert bei trockner Destillation eine dicke sehr saure Flüssigkeit, welche Essigsäure und Brenzweinsteinsäure enthält nebst einer sehr kleinen Menge brenzlichen Oels.

In der Hitze wird die Traubensäure durch Kali in Sauerkleesäure und Essigsäure verwandelt, und zwar in einem solchen Verhältniß, daß die erstern doppelt so viel Basis sättigt, als die letztere. Sie reagirt auf Kalisalze ganz ähnlich wie die Weinsteinsäure und bildet wie sie Niederschläge in Baryt- Strontian- und Kalkwasser. Während aber die Weinsteinsäure diese letztere Basis den starken Säuren nicht zu entziehen vermag, trübt die Traubensäure nach einiger

Zeit eine gesättigte Gypslösung, so wie eine nicht allzu konzentrirte Auflösung von Chlorcalcium.

Das traubensaure Kali existirt in einigen Traubenarten, und setzt sich mit dem Weinstein aus den daraus bereiteten Weinen ab. Wird der Weinstein nun auf Weinsteinsäure benutzt und wie gewöhnlich behandelt, so bleibt die Traubensäure, als ein in verdünnter Schwefelsäure sehr wenig lösliches Kalksalz im Rückstand. Um die Säure daraus abzuscheiden, muß man diesen mit kohlensaurem Natron kochen, wodurch kohlensaurer Kalk und auflösliches traubensaures Natron gebildet wird. Man gießt nun zur Auflösung des Letztern, welche auch Glaubersalz enthält, nach und nach essigsaures Blei, um die Schwefelsäure zu fällen. Das traubensaure Blei, welches erst später niederfällt, wird in Wasser zerrührt, und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch die Säure frei wird.

Die Traubensäure läßt sich auch auf andere Weise aus dem Weinstein scheiden. Man sättigt durch kohlensaures Natron, läßt das weinsteinsaure Doppelsalz von Kali und Natron krystallisiren und erhält nun das traubensaure Doppelsalz in der Mutterlauge. Diese wird dann durch Thierkohle entfärbt. Bringt man nun essigsaures Blei damit zusammen, wodurch traubensaures Blei entsteht, und zersetzt dann dieses wiederum durch Schwefelwasserstoff, so erhält man freie Traubensäure mit Weinsteinsäure gemengt, und aus dieser Auflösung krystallisirt die Traubensäure zuerst und zwar ganz allein, so lange die Mutterlauge nicht bis zur Syrupsdicke konzentrirt wird.

3102. **Traubensaure Salze oder Racemate** (Racémates). Obschon die traubensauren Salze den weinsteinsauren sehr ähnlich sind, so unterscheiden sich beide doch durch einige Eigenschaften wesentlich. Die Racemate schmecken fast ganz wie die ihnen entsprechenden Tartrate. Sie erleiden im Feuer dieselbe Veränderung, scheinen bei den verschiedenen Graden ihrer Sättigung denselben Gesetzen unterworfen zu seyn, und enthalten auch Wasser in denselben Verhältnissen. Von den Tartraten unterscheiden sich jedoch die traubensauren Salze durch ihre geringere Löslichkeit. Die

einzigen sehr leicht löslichen Racemate sind die des Kali's Natrons und Ammoniaks und vielleicht auch das Lithionsalz und die der sehr schwachen Basen, wie z. B. des Eisen- und Zinnoxydes ꝛc.

Traubensaures Kali. Das Neutralsalz ist im Wasser sehr löslich und liefert keine deutlichen Krystalle. Das saure Salz, welches in den Trauben vorkommt, krystallisirt in kleinen nadelförmigen Prismen, welche mit dem krystallisirten sauren Kalitartrat isomerisch und im Wasser etwas weniger löslich sind.

Das traubensaure Ammoniak ist gleich dem Kalisalz mit Säureüberschuß minder löslich als das Neutralsalz.

Traubensaurer Baryt. Er ist im gesättigten Zustande wenig löslich, löst sich aber in einem Säureüberschuß auf.

Traubensaurer Strontian. Im Wasser ist er kaum löslich, und eben so wird die Auflöslichkeit dieses Salzes durch einen Säureüberschuß vermehrt.

Traubensaurer Kalk. Er fällt in weißen Flocken nieder, und ist eben so wie das Kalktartrat zusammengesetzt. Konzentrirte Salzsäure löst ihn in der Wärme auf und setzt daraus beim Erkalten Krystalle von Traubensäure ab. Der traubensaure Kalk ist nicht merklich auflöslich und übertrifft darin bei Weitem noch den weinsteinsauren Kalk. Das neutrale traubensaure Kali bringt in der wäßrigen Auflösung des Kalktartrates einen Niederschlag hervor. Mit Salzsäure angesäuertes Wasser löst den traubensauren Kalk leicht auf, und sättigt man die Flüssigkeit mit Ammoniak, so fällt sogleich oder nach wenigen Augenblicken das Kalksalz als feines Pulver daraus nieder.

Unter gleichen Umständen setzt sich das Kalktartrat erst nach mehrern Stunden in kleinen glänzenden Krystallen ab.

Traubensaures Antimonoxyd-Kali. Man erhält zweierlei Salze, welche den beiden Tartraten derselben Basen zu entsprechen scheinen.

Traubensaures Kupfer. Die Traubensäure verbindet sich mit dem Kupferoxydul und bildet damit ein auflösliches, in farblosen Rhomboedern krystallisirbares Salz,

welches an der Luft sich leicht in ein basisches Oxydsalz verwandelt.

Das traubensaure Kupferoxyd ist im Wasser unlöslich. Da nun das entsprechende Tartrat sich darin auflöst, so könnte man die Traubensäure leicht von der Weinsteinsäure scheiden, wenn man die erstere als Kupferracemat fällte; der Niederschlag könnte dann eben so wie das Bleiracemat durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Traubensaures Blei. Es fällt wasserfrei nieder. Im Wasser löst es sich nur äußerst wenig auf, und zwar im warmen noch etwas mehr als im kalten. Die in der Wärme gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten kleine glänzende Körner ab, welche im Feuer dekrepitiren. Schwefelwasserstoff zersetzt dieses Salz leicht.

Traubensaures Silber. Es enthält eben so viel Wasser als die getrocknete Säure. Dem Lichte ausgesetzt, schwärzt es sich; mit dem traubensauren Kali bildet es ein Doppelsalz, und in Ammoniak löst es sich gleich dem Silbertartrat auf.

Brenzweinsteinsäure.

Synon. Brenzliche Weinsteinsäure, Pyroweinsteinsäure. Lat. Acidum Pyrotartaricum. Franz. Acide pyrotartrique.

V. Rose, Gehlen Journ. f. Ch. u. Ph. III, 598. Fourcroy und Vauquelin, Scherer J. V, 278. Goebel, N. Journ. der Pharm. X, 1, 26.

3013. Die Destillation der Weinsteinsäure, welche diese Säure liefert, giebt auch ganz ähnliche liquide Produkte wie diejenigen sind, welche die Zitronensäure unter gleichen Umständen bildet; es sind dieselben nur noch etwas mehr gefärbt, enthalten mehr Essigsäure und hinterlassen einen reichlicheren Kohlenrückstand. Man filtrirt sie durch angefeuchtetes Papier und sättigt sie dann durch kohlensaures Kali; das erhaltene Salz wird zur Trockne abgedampft, und mit Schwefelsäure bei gelinder Wärme destillirt. Zuerst geht eine brenzliche Flüssigkeit über, welche die Essigsäure ent-

hält, die die Brenzweinsteinsäure begleitet, und diese sublimirt sodann in den Retortenhals in Form ganz weißer Nadeln.

Die Brenzweinsteinsäure schmeckt sehr sauer; sie ist im Wasser, besonders unter Erwärmung leicht löslich und die warm gesättigte Auflösung krystallisirt wieder beim Erkalten. Sie schmilzt in höherer Temperatur und sublimirt dann ohne Rückstand, wenn sie rein war. Sie enthält:

10 At. Kohlenstoff	382,60	oder	53,13
6 At. Wasserstoff	37,50		5,20
3 At. Sauerstoff	300,00		41,67
	720,10		100,00

Brenzweinsteinsaure Salze oder Pyrotartrate (Pyrotartrates). Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind löslich im Wasser. Das Kalipyrotartrat ist zerfließlich und auch im Weingeist löslich. Es krystallisirt in Blättern gleich dem Kaliacetat. Das Natronsalz ist ebenfalls zerfließlich.

Die Pyrotartrate von Kupfer, Blei, Queckſilberoxydul und Silber sind entweder schwer löslich oder ganz unauflöslich. Das Bleisalz entsteht nach einiger Zeit, wenn man Auflösungen von brenzweinsteinsauren und essigsaurem Blei mischt; es krystallisirt in kleinen Nadeln. In heißem Wasser löst es sich etwas auf. Das salpetersaure Queckſilber wird nicht durch Brenzweinsteinsäure getrübt, wohl aber durch deren Salze.

Säure, durch Destillation des Weinsteins erzeugt. Sie unterscheidet sich nach Val. Rose nur wenig von der vorigen. Sie krystallisirt; wird ihre Auflösung mit Chlorcalcium oder Gypsauflösung vermischt, so setzt sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag ab; essigsaures Blei wird sogleich durch sie gefällt; sie schlägt ferner die Auflösung des salpetersauren Queckſilberoxyduls und Oxydes nieder, trübt aber die Auflösung des Silberacetates nicht.

Zitronensäure.

Synon. Lat. Acidum citricum. Franz. Acide citrique.

Scheele, de succo citri. opusc. II, 181. Retzius, Crell n. Entd. III, 193. Hermbstädt, dessen phys. chem. Vers. I, 207. Dizé, Scherer J. II, 707. Vauquelin, ebendas. II, 712. Proust, ebend. VIII, 613. Richter, dessen n. Gegenst. I, 59. et VI, 63. Berzelius, Gilb. Ann. XL, 248. u. Schweigg. J. LXII, 363. 373. Veral, pharm. Centr. Bl. II, 795. Gruner, Trommsd. n. J. XXIV, 2, 88. Günther, Buchn. Rep. XLI, 90. Liebig, Ann. de Ph. et de Ch. LII, 430 und 454.

3104. Die Zitronensäure findet sich in vielen Pflanzensäften theils frei, theils gebunden an etwas Kalk. Scheele entdeckte sie in den Zitronen und Pomeranzen, und später fand man sie auch in den Johannisbeeren, Stachelbeeren, Himbeeren, Heidelbeeren ꝛc. Sie wird häufig von Apfelsäure begleitet.

Die krystallisirte Zitronensäure enthält eine bestimmte Menge Wasser, von dem sie beim Trocknen einen Theil verliert; den übrigen Antheil aber giebt sie erst ab, wenn man sie mit Basen verbindet. Dieser Wassergehalt bietet ganz besondere Anomalien dar. Sie ist in diesen verschiedenen Zuständen folgendermassen zusammengesetzt:

8 At. Kohlenstoff	306,08	oder 41,86
4 At. Wasserstoff	25,00	3,42
4 At. Sauerstoff	400,00	54,72
1 At. wasserfr. Säure	731,08	100,00

Bereitet man eine bei 100° gesättigte Auflösung von Zitronensäure, so setzt diese beim Erkalten Krystalle ab, welche zwei Atome Wasser enthalten, und dann also zusammengesetzt sind:

8 At. Kohlenstoff	306,08	oder 36,28
6 At. Wasserstoff	37,50	3,45
5 At. Sauerstoff	500,00	59,27
	843,58	100,00.

Diese Krystalle schmelzen in einer Hitze von etwas über 100° zu einer klaren Flüssigkeit, verlieren aber nichts an Gewicht und erstarren beim Erkalten zu einer harten und durchsichtigen Masse. Wird die Mutterlauge, aus der sie krystallisirt sind, der freiwilligen Verdunstung überlassen, so liefert dieselbe gänzlich von den vorigen verschiedene Krystalle, welche denjenigen ähnlich sind, die im Handel vorkommen. Diese

enthalten 5 Atome Wasser, und ihre Zusammensetzung ist folgende:

8 At. Kohlenstoff	306,08 oder	34,75
6,66 At. Wasserstoff	41,66	4,72
5,33 At. Sauerstoff	533,33	60,33
1 At. käufliche Zitronensäure	881,07	99,80

Erhitzt man diese Säure, so verliert sie die Hälfte ihres Wassers und besteht dann aus:

8 At. Kohlenstoff	306,08 oder	38,00
5,33 At. Wasserstoff	33,33	4,13
4,66 At. Sauerstoff	466,66	57,87
1 At. getrocknete käufl. Zitronens.	806,07	100,00

Diese Thatsachen bieten mehrere bemerkenswerthe Punkte dar. Man hat hier zwei Säuren, deren Wassergehalt durch Bruchtheile von Atomen ausgedrückt werden muß, was ohne Beispiel ist. Ferner enthält eine dieser Säuren mehr Wasser als die ausgetrocknete Säure, verliert aber doch nichts mehr davon bei der Temperatur, welche zum Trocknen der andern hinreichend ist. Dieses auffallende Verhalten nebst einigen andern, nicht minder merkwürdigen Eigenschaften, von denen weiter unten noch Erwähnung geschehen soll, wurden von Berzelius beobachtet; sie begründen einige Vermuthungen, welche wir am Schlusse dieses Artikels näher berühren wollen.

Die Zitronensäure krystallisirt in schiefen, vierseitigen Säulen, mit zwei Endflächen, welche auf den spitzen Winkeln aufsitzen. An der Luft verändern sich diese Krystalle nicht, lösen sich in drei Viertel ihres Gewichtes kaltem Wasser auf, bedürfen aber zur Auflösung nur halb so viel kochendes Wasser. Diese Säure schmeckt sehr sauer und mit Wasser verdünnt, sehr angenehm. Im Weingeist ist sie viel weniger löslich als im Wasser. Durch die Einwirkung des Feuers erleidet sie eine Zersetzung, und liefert eine eigenthümliche Säure, die Brenzzitronensäure, eine dem Holzgeist ähnliche geistige Flüssigkeit, eine ölige Substanz, welche bei längerem Kontakte mit dem Wasser sich in die beiden vorigen Stoffe umwandelt, dann Wasser, Essigsäure, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und einen kohligen Rückstand. An freier Luft erhitzt, stößt sie einen scharfen Geruch aus.

Die Zitronensäure verkohlt und liefert schweflichte Säure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Essigsäure, wenn sie mit Schwefelsäure behandelt wird. Die Salpetersäure greift sie nicht an, wenn man davon nur kleine Mengen anwendet; ein Ueberschuß aber verwandelt sie langsam in Sauerkleesäure, wenn sie damit gekocht wird.

Eine Auflösung von Zitronensäure im Wasser trübt Kalkwasser nicht, giebt aber mit Barytwasser einen Niederschlag. Mit Aetzkali erhitzt, verwandelt sich die getrocknete Zitronensäure in Essigsäure und Oxalsäure, die mit dem Kali sich verbinden.

Man bereitet die Zitronensäure aus dem Zitronensafte. Sie eignen sich am besten zu diesem Zwecke, wenn sie zu faulen beginnen. Der Zitronensaft enthält viel Schleim, der ihn trübt. Man kann diesen großentheils fortschaffen, indem man den Saft ruhig stehen läßt, bis er anfängt in Gährung überzugehen. Es setzt sich dann der Schleim zu Boden, und die Flüssigkeit klärt sich; man dekantirt hierauf und filtrirt den Rückstand. Man bringt den Saft in einen Bottich aus weichem Holze und setzt Kreide in kleinen Portionen zu, indem man dabei beständig umrührt, bis das Aufbrausen aufhört. Von der Kreide hat man ungefähr $\frac{1}{10}$ vom Gewichte des Saftes hierzu nöthig. Die Sättigung vollendet man mit Aetzkalk, weil die letzten Antheile der Säure nur schwierig auf den kohlensauren Kalk reagiren. Hat man die Masse eine Zeit lang ruhig stehen lassen, so zieht man die Flüssigkeit mittelst eines Hebers vom Niederschlag ab. Der Rückstand wird mit warmem Wasser übergossen und stark umgerührt. Man wiederholt das Auswaschen so lange bis das Wasser ganz ungefärbt und klar abläuft. Letzteres muß genau beachtet werden, denn es ist äußerst wichtig, weil es einen wesentlichen Einfluß auf die Krystallisation und die Reinheit der zu bereitenden Säure hat. Der wohl ausgewaschene und abgetropfte zitronensaure Kalk wird mit Schwefelsäure, welche zuvor mit der sechsfachen Menge Wassers verdünnt worden ist, eingerührt. Man nimmt ungefähr so viel konzentrirte Schwefelsäure, als man Kreide angewendet hat. Man thut wohl, die frisch mit Wasser gemischte Säure sogleich

auf das Kalkcitrat zu gießen, damit die durch jene Mischung entstandene Wärme, die Reaction begünstige, dabei muß man beständig umrühren, weil ohne diese Vorsichtsmaaßregel der zitronensaure Kalk zu einer festen Masse erstarren würde, welche die Säure nicht durchdringen kann. Sollte dieser Uebelstand sich ereignen, so muß man mit dem Zugießen der Säure anhalten, und die Masse im Wasser sorgfältig zerrühren. Operirt man mit kleinen Mengen, so nimmt man lieber Schwefelsäure, welche mit der zehenfachen Menge Wassers verdünnt worden, und läßt dann die Säure auf das Kalksalz einige Stunden lang einwirken, indem man von Zeit zu Zeit umrührt. Wendet man schon alten Zitronensaft an, so kann er Essigsäure enthalten. Man würde sonach irren, wenn man die erforderliche Menge Schwefelsäure nach der zur Sättigung nöthigen Kreidemenge berechnen wollte. Man nimmt dann eine bestimmte Menge des Niederschlages, sucht durch Kalziniren die darin befindliche Kalkmenge zu bestimmen, und hieraus wieder die zur Ausscheidung der Zitronensäure erforderliche Säuremenge zu finden. Hat man ein Quantum Schwefelsäure angewendet, welches fast der Menge des Kalksalzes entspricht, so beurtheilt man den Gang der Operation, wenn man die Flüssigkeit durch ein Barytsalz oder durch Salpetersäure prüft. Der unlösliche Rückstand wird sehr gering seyn, wenn aller zitronensaure Kalk zersetzt worden ist. Befürchtet man, daß die Reaction, in der Kälte zu schwierig vor sich gehen würde, so braucht man nur das Gemenge etwas in einem Bleikessel zu erhitzen.

Da die Anwesenheit von zitronensaurem Kalk der Krystallisation schadet, und die Schwefelsäure sie dagegen begünstigt, so wendet man stets von letzterer einen schwachen Ueberschuß an, und schafft diesen nachher wieder durch wiederholtes Umkrystallisiren weg.

Nachdem sich der Gyps abgesetzt hat, scheidet man durch dekantiren und filtriren. Man wäscht ihn wiederholt kalt, um so wenig als möglich davon aufzulösen. Hierauf dampft man in bleiernen Kesseln oder in Schüsseln von Steinzeug ab, welche man durch Dampf heitzt. Die Opekation kann so lange ziemlich beschleunigt werden, bis die Auflösung auf

z reduzirt ist; hat sie aber diesen Punkt erreicht, so kann sie sich bei zu starker Hitze sehr leicht verkohlen. Die Erhitzung im Marienbad ist dann sehr zweckmäßig. Bald zeigen sich krystallinische Massen auf der Oberfläche; ist diese mit einer festen Kruste gänzlich bedeckt, so hört man auf zu feuern, und läßt die Masse erkalten.

Nach drei oder vier Tagen sammelt man die Krystalle und dampft die Mutterlauge aufs Neue ein. Giebt diese keine Krystalle mehr, so behandelt man sie wie den frischen Zitronensaft. Nach Aikin läßt sich die Krystallisation der Zitronensäure sehr beschleunigen, wenn man etwas Alkohol zusetzt.

Will man ganz weiße und reine Zitronensäure haben, so löst man die Krystalle vom ersten Anschuß in der möglichst geringen Menge Wassers auf, filtrirt und dampft dann wiederum ab, um neue Krystalle zu erhalten. Diese Behandlung wird selbst zum zweiten Mal wiederholt, wenn man ein vollkommen reines Produkt darstellen will.

Tilloy, Apotheker zu Dijon, stellte die Zitronensäure aus den Stachelbeeren auf folgende Weise dar. Man zerquetscht die Beeren, läßt den Saft gähren und destillirt den erzeugten Alkohol ab. Der Rückstand enthält Zitronensäure und Aepfelsäure. Man sättigt denselben durch Kreide und erhält so einen Niederschlag von zitronensaurem Kalk, woraus man die Säure durch Schwefelsäure abscheidet und nachher gehörig reinigt. Man erhält auf diese Weise aus 100 Th. Stachelbeeren, 10 Th. Weingeist von 20° B. 1 Theil Zitronensäure, welche auf 6½ Frank. das Kilogr. zu stehen kommt, wenn die 100 Kilogr. Stachelbeeren 5 Frank. kosten.

Die Zitronensäure kann, wie die Sauerkleesäure zum Vertilgen der Dinten- und Rostflecken angewendet werden. Man wendet sie ferner zur Fällung des Safflorothe oder Carthamins an; auch brauchen sie die Färber und Kattundrucker in mehrern Fällen, wo sie nicht wohl durch andere Säuren ersetzt werden kann.

Die Zitronensäure eignet sich ferner ganz vorzüglich zur Bereitung der Limonaden. Einige Tropfen einer konzentrirten Auflösung derselben reichen für ein Glas Zuckerwasser

hin. Man gebraucht sie auch zur Bereitung des Brausepulvers, indem man sie trocknet und mit doppelt kohlensaurem Natron mengt; giebt man dieses Gemenge in Zuckerwasser, so erhält man die sogenannten brausenden Limonaden. Die Weinsteinsäure, welche man zuweilen statt der Zitronensäure zu diesem Zwecke anwendet, schmeckt minder angenehm, und bildet auch mit Natron ein gelindes Abführungsmittel.

3105. Zitronensaure Salze oder Citrate (Citrates). Die Kenntniß der zitronensauren Salze läßt noch Manches zu wünschen übrig, denn ihr Studium bietet solche Schwierigkeiten dar, daß ihre wahre Mischung nur sehr mühsam ausgemittelt werden kann. Wahrscheinlich sind diejenigen Citrate die neutralen Salze, in welchen die Säure viermal so viel Sauerstoff enthält, als die Basis. Uebrigens könnte man auch die neutral nennen, deren Säure sechsmal mehr Sauerstoff enthält als die Basis.

Im Allgemeinen sind sie minder löslich als die äpfelsauren Salze.

Zitronensaures Kali ist ein zerfließliches Salz.

Zitronensaures Natron kryställisirt in schwach efflorescirenden Prismen, welche in drei Viertel ihres Gewichtes Wasser sich auflösen, und schon in einer Wärme schmelzen, welche zur Zersetzung des Salzes noch nicht hinreicht. Nach Berzelius hat das zitronensaure Natron sehr interessante Eigenschaften. Das kryställisirte Salz verliert bei 100° C, wenn es pulverisirt worden, 17,5 Proz. Kryställisationswasser. Das rückständige Salz ist sehr einfach zusammengesetzt, denn es enthält:

1 At. Zitronensäure	731,08	59,21
1 At. Natron . . .	390,90	31,68
2 At. Wasser	112,50	9,11
	1234,48	100,00

Rechnet man die 17,5 Proz. Wasser wieder hinzu, so erhält man ein sehr sonderbar zusammengesetztes Salz, denn dieses Wasserquantum wird durch $4\frac{2}{3}$ Atome ausgedrückt.

Erhitzt man ferner das vorige Salz bis auf 200°, so verliert es eine neue Menge Wassers und zwar 12,3 Proz., also 5,2 Proz. mehr als es enthält. Dieses Salz verliert

sonach 2½ Atome Wasser, obschon es nur 2 Atome enthält. Uebrigens wird dieses Sodasalz, welches kein Citrat mehr seyn kann, beim Wiederauflösen in Wasser ein zitronensaures Salz und liefert wieder Zitronensäure, welche alle bekannten Eigenschaften derselben besitzt. Diese Erscheinungen lassen sich an dem nämlichen Salz ganz nach Belieben öfter wieder hervorbringen. Der so auffallende Wasserverlust läßt sich nur aus der Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs der Säure erklären. Es ersetzt sich derselbe wieder, wenn man das Salz mit Wasser in Berührung bringt; es bildet sich dann auch die Zitronensäure wieder, oder es läßt sich dann wenigstens die Zitronensäure in ihrem ursprünglichen Zustande wieder aus dem Salze scheiden.

Zitronensaurer Baryt. Das Neutralsalz ist im Wasser wenig löslich. Das saure Salz dagegen löst sich leicht auf und giebt leicht verwitterbare Krystalle. Nach Berzelius liefert das saure Salz beim Abdampfen nur eine gummiartige Masse, welche höchst sonderbar zusammengesetzt ist, indem sie aus einem Atom Basis, zwei Atomen Wasser und fünf Viertel Atomen Säure besteht. Das Neutralsalz ist viel einfacher zusammengesetzt, denn es enthält:

1 At. Zitronensäure .	731,08	oder 38,23
1 At. Baryt . . .	956,88	50,00
4 At. Wasser . . .	225,00	11,78
	1912,96	100,00

Man erhält es durch doppelte Wahlverwandtschaft, allein die Darstellung eines reinen Salzes ist schwierig.

Zitronensaurer Kalk. Er ist im Wasser sehr wenig löslich, wird aber durch Zusatz von Säure leichter löslich. Das Wasser löst, wenn es damit digerirt wird, $\frac{1}{500}$ seines Gewichtes davon auf und reagirt dann schwach alkalisch auf durch Essigsäure geröthetes Lackmuspapier.

Das neutrale Kalkcitrat, welches schwierig darzustellen ist, enthält nach Berzelius:

1 At. Zitronensäure .	731,08	oder 60,93
1 At. Kalk	356,02	29,70
2 At. Wasser . . .	112,50	9,37
	1199,60	100,00

Es existirt auch ein doppeltzitronensaurer Kalk, der eine gummiartige Masse bildet, welche nach und nach eine krystallinische Structur annehmen kann. Ausserdem giebt es auch ein basisches Kalkcitrat, welches zusammengesetzt ist aus:

3 At. Zitronensäure	2193,24	—	60,63
4 At. Kalk	1424,08	—	39,37
	3617,32		100,00

Fourcroy schlug vor, die Zitronen in ihrem Heimathlande, wo die Natur sie in ungeheurer Menge liefert, zur Bereitung des zitronensauren Kalkes anzuwenden, um daraus nachher die Zitronensäure an solchen Orten zu bereiten, wo theils die Gewinnung, der lokalen Verhältnisse wegen, sehr erleichtert würde, theils aber auch der technische Verbrauch zugleich sehr bedeutend wäre. Auf diesen Vorschlag ward im Jahr 1810 schon in Sicilien eine bedeutende Speculation gegründet, die aber zufälliger Ursachen halber fast ganz mißlang. Hierdurch muß man sich jedoch nicht abschrecken lassen, sondern unter günstigen Verhältnissen dergleichen Unternehmungen wieder ausführen, da sie mit Sachkenntniß geleitet, unter Beobachtung alle Vorsichtsmaaßregeln, nothwendig gelingen müssen.

Zitronensaure Magnesia. Sie ist als Neutralsalz im Wasser fast ganz unlöslich; das saure Salz zerfließt dagegen.

Zitronensaure Thonerde ist im reinen Wasser unlöslich, löst sich aber im angesäuerten Wasser leicht auf.

Zitronensaures Eisen. Die Citrate der beiden Eisenoxyde sind im Wasser auflöslich; das Oxydulcitrat krystallisirt in kleinen Prismen. Mit Kali bildet es ein leichtlösliches basisches Doppelsalz, welches durch einen Ueberschuß dieses Alkali's nicht zersetzt werden kann.

Zitronensaures Zink. Es sind kleine glänzende Krystalle, die im Wasser sich schwer auflösen.

Zitronensaures Kupfer. Man erhält es, indem man eine Auflösung von essigsaurem Kupfer mit Zitronensäure mengt und kochen läßt. Nach einiger Zeit bildet sich ein grüner körniger Niederschlag, welcher enthält:

3 At. Zitronensäure .	2193,24	oder 52,52
4 At. Kupferoxyd .	1982,80	47,48
	4176,04	100,00

Dieses Salz enthält ausserdem noch 8 Atome Wasser, von welchen es wieder im Wasserbad 4 Atome verliert, und dann himmelblau wird.

Zitronensaures Blei. Dieses Salz ist im Wasser unlöslich. Es bildet mit Ammoniak ein basisches Doppelsalz, welches auflöslich ist und zu einer gelben gummiähnlichen Masse eintrocknet, welche im Wasser sich leicht wieder auflöst. Berzelius unterschied in der letzten Zeit vier Varietäten von zitronensaurem Blei, die wir hier kurz erwähnen wollen.

Das neutrale Bleicitrat ist schwierig isolirt darzustellen, denn durch Auswaschen zersetzt es sich immer so, daß die Basismenge unaufhörlich in dem Produkte wächst. Will man das Citrat fast neutral erhalten, so muß man zu essigsaurem Blei eine Auflösung von Zitronensäure in Alkohol gießen und den Niederschlag mit Weingeist aussüßen. Derselbe enthält dann:

1 At. Zitronensäure .	731,08	34,40
1 At. Bleioxyd . . .	1394,50	65,60
	2125,58	100,00

Das halbzitronensaure Blei erhält man, indem man das Neutralsalz mit basisch essigsaurem Blei digerirt. Es enthält:

1 At. Zitronensäure .	731,08	20,76
2 At. Bleioxyd . . .	2789,00	79,24
	3520,08	100,00

Bringt man das neutrale Citrat mit ganz schwachem Aetzammoniak in Berührung, so bleibt ein unlöslicher Niederschlag, welcher besteht aus:

3 At. Zitronensäure .	2193,24	28,22
4 At. Bleioxyd . . .	5578,00	71,78
	7771,24	100,00

Löst man endlich das neutrale zitronensaure Blei in sehr schwacher kochender Salpetersäure auf, so setzt sich aus der

heiß gesättigten Auflösung beim Erkalten ein saures Salz ab, welches besteht aus:

3 At. Zitronensäure	2193,24	oder	42,12
2 At. Bleioxyd —	2789,00		53,56
4 At. Wasser —	225,00		4,32
	5207,24		100,00

Zitronensaures Silber. Dieses Salz ist sehr schwer löslich und giebt bei der Destillation Essigsäure, welche mit brenzlichen Produkten gemischt ist.

Es ist dieß das einzige unlösliche Citrat, welches man fast ganz neutral darstellen kann. J. Gay-Lussac, der es untersuchte, fand es stets zusammengesetzt aus:

1 At. Zitronensäure .	731,08	33,49
1 At. Silberoxyd . .	1450,60	66,51
	2181,68	100,00

Wird es bei der Analyse erhitzt, so verbrennt es, da es sehr trocken ist, plötzlich mit einer Art Explosion.

3106. Ueberschauen wir nun das Verhalten der Zitronensäure, in den aufgezählten einzelnen Fällen, so führt es zu der ganz besondern Folgerung, daß es ganz unmöglich ist, diese einzelnen Thatsachen zu begreifen, wenn man nicht die Existenz zweier Arten von Zitronensäure annimmt, die sich beständig in einander verwandeln.

Die erste hätte dann die Formel $C^8H^4O^4$ und bildet, indem sie in der Wärme krystallisirt, ein Hydrat $C^8H^4O^4, H^2O$. Diese Säure ist im Silbercitrat und in den meisten übrigen zitronensauren Salzen enthalten.

Die zweite Säure hätte die Formel $C^{12}H^6O^6$ und würde, indem sie mit vier Atomen Wasser verbunden ist, die im Handel vorkommende krystallisirte Zitronensäure seyn, welcher die Formel $C^{12}H^6O^6, H^4O^2$ zukommt. Mit 2 Atomen Wasser dagegen würde sie dieselbe, aber ausgetrocknete Säure seyn.

Diese Säure ist es auch, welche sich unter Einwirkung des Kali's in Sauerkleesäure und Essigsäure verwandeln würde, und zwar nach der Formel:

$C^{12}H^6O^6, H^4O^2 + 2KO = KO, C^4O^3, H^2O + KO, C^8H^6O^5, H^2O$.

Diese Säure würde dann endlich noch durch Destillation Brenzzitronensäure geben, gemäß der Formel:

$C^{12}H^6O^6, H^4O^2 = C^{10}H^4O^3, H^2O + C^2O^2H^4O^2$

Man ersieht hieraus, daß eben so viele Gründe sowohl für die Annahme der einen, als der andern Formel sprechen, allein es erklären keine von beiden die aufgezählten Thatsachen auf genügende Weise. Wir werden vielleicht bei Betrachtung der Aether auf diese Erscheinungen wieder zurückkommen.

Brenzzitronensäure (Acide pyrocitrique).

Lassaigne, Schweigger n. Journ. VI, 428. Duma's Ann. de Ch. et de Ph. LII, 295.

3107. Destillirt man Zitronensäure bei gelinder Hitze, so erhält man Wasser, welches viel Brenzzitronensäure enthält, ferner etwas geistige Flüssigkeit und ein gelbes Oel, welches den untern Theil des ganzen Produktes bildet. Das Wasser zerstört die ölartige Flüssigkeit, die bald verschwindet. Man gießt die Auflösungen von Brenzzitronensäure zusammen und sättigt sie mit Kreide oder kohlensaurem Natron. Hierauf reinigt man die Flüssigkeit mit Thierkohle und zersetzt sie durch essigsaures Blei; nachdem der Niederschlag von brenzzitronensaurem Blei wohl ausgesüßt worden, scheidet man die Säure von Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff, und läßt sie krystallisiren. Sie krystallisirt nur schwierig und aus sehr konzentrirten Auflösungen. Beim Erkalten erstarrt sie zur weißen Masse, welche aus feinen, sich durchkreuzenden Nadeln besteht. Sie ist geruchlos, schmeckt bitterlich sauer, und ist schmelzbar. Indem sie sich verflüchtigt, zersetzt sie sich zum Theil. Sie löst sich in Alkohol und in 3 Theilen Wasser von 10° auf. Weder Kalk- noch Barytwasser wird von ihr getrübt, und mit den meisten Basen bildet sie auflösliche Salze. Mit aufgelöstem essigsaurem Blei und salpetersaurem Queckſilberoxyd liefert sie jedoch weiße Niederschläge. Sie besteht aus:

10 At. Kohlenstoff	—	382,60	oder	54,07
4 At. Wasserstoff	—	25,00		3,53
3 At. Sauerstoff	—	300,00		42,40
	—	707,60		100,00

3108. Brenzzitronensaure Salze oder Pyrocitrate (Pyrocitrates). In den Neutralsalzen beträgt der Sauerstoffgehalt der Basis den dritten Theil des der Säure. Die meisten derselben sind auflöslich.

Aepfelsäure.

Synon. Vogelbeersäure, Spiersäure. Lat. Acidum malicum. A. sorbicum. Franz. Acide malique, s. sorbique.

Scheele, Opusc. II, 196. — Vauquelin, Crell Ann. 1801, I, 72. — Scherer Journ. V, 291. und Schweigg. J. XXIV, 155. — Bouillon Lagrange und Vogel, Gehlen Journ. f. Ch. u. Ph. III, 615. — Donavan, Ann. de Ch. et de Ph. I, 281. — Braconnot, Schweigg. J. XXIV, 133. — Gay Lussac ebendas. XXI, 216. — Döbereiner, ebendas. XXVI, — Vogel, Gilb. Ann. LXI, 230. Houtou Labillardière, Trommsdorff, N. Journ. der Pharm. III, 2, 382. Trommsdorff, ebend. III, 1, 151. u. XX, 2, 1. Fromherz, Schweigg. XLVII, 1. — Liebig, Pogg. Ann. XVIII, 357. Lassaigne, Fechner Rep. d. org. Ch. I, 16. — Pfaff, Schweigg. J. LXI, 357. Rose, Erdmann ꝛc. J. f. p. Ch. I, 252.

3109. Die Aepfelsäure wird so wie die Weinsteinsäure in vielen Pflanzen erzeugt. Es scheint in der vegetabilischen Natur ein Uebergang zwischen mehrern Säuren statt zu finden, deren Eigenschaften mit der ihrigen Aehnlichkeit haben. Man findet sie zusammen mit Zitronensäure, Weinsteinsäure, Traubensäure im Most, und zwar in Verhältnissen, welche nach der Reife der Trauben variiren. Die Aepfelsäure wurde von Scheele entdeckt in den sauren Aepfeln; man fand sie auch in den Vogelbeeren, und da man sie daraus sehr rein abscheiden konnte, so nannte man sie auch Spiersäure. Sie existirt entweder frei oder gesättigt in fast allen Obstarten, vorzüglich in den rothen Früchten und findet sich auch in andern Pflanzentheilen.

Nach Pelouze schmilzt die Aepfelsäure bei 83° und zersetzt sich bei 176° in Wasser und zwei Brenzsäuren, die er Maleal- und Paramalealsäure nennt. Die Malealsäure ist ein farbloses Liquidum, welches leicht krystallisirt. Die Paramalealsäure bleibt größtentheils am Boden der Retorte als krystallinische Masse. Operirt man im Oelbad mit 10 Grammen, so ist die Reaction in zwei Stunden vollendet. Bei 200° würde man viel mehr Malealsäure erhalten. Bei 150° dagegen herrscht die Paramalealsäure vor, allein die Reaction geht dann sehr langsam.

Dieses veränderliche Verhalten erklärt sich leicht, denn unter Einwirkung des Wassers und der Wärme verwandelt sich die Malealsäure in Paramalealsäure. Um also die erste zu erhalten, muß man sie durch eine rasche Destillation dem Einflusse derjenigen Ursachen zu entziehen suchen, welche sie in Paramalealsäure verwandeln.

Die Aepfelsäure krystallisirt sehr schwierig und ist deshalb auch mühsam von den sie verunreinigenden Substanzen zu scheiden. Sie zerfließt an der Luft und ist im Wasser und Weingeist leicht löslich. Sie schmeckt stark sauer und gleicht hierin der Zitronen- und Weinsteinsäure.

Kochende Salpetersäure verwandelt sie schnell in Sauerkleesäure. Weder durch Kalk- noch Barytwasser wird sie getrübt, und eben so wenig durch salpetersaures Blei, Quecksilber oder Silber. Dagegen liefert sie mit essigsaurem Blei einen weißen Niederschlag, der sich aber allmählig wieder auflöst, und nachher in zarte glänzende Kryställchen sich verwandelt. Im kochenden Wasser wird dieses Salz weich, löst sich nur wenig darin auf, und läßt sich gleich weichem Harze in Fäden ziehen.

Mit Kali und Natron bildet es zerfließliche in Weingeist unlösliche Salze. Mit Magnesia und auch mit Zinkoxyd liefert sie leicht krystallisirbare Salze.

Erhitzt man sie mit einem Kaliüberschuß bis zu 150°, so verwandelt sie sich in oxalsaures und essigsaures Kali; eine ähnliche Umwandlung erleidet sie durch Salpetersäure. Ist die Aepfelsäure nicht von allem Extractivstoff befreit, so

kann sie den kohlensauren Kalk nicht gänzlich zersetzen, es sey denn, daß sie in solcher Menge vorhanden wäre, um ein saures Malat bilden zu können. Ist sie aber rein, so kann sie durch Kreide vollkommen gesättigt werden. Die Bildung des Bimalates, welches im Wasser etwas löslich ist, findet jedesmal statt, wenn man unreine Aepfelsäure durch Kreide zu sättigen sucht, und man bedient sich dieses Mittels, die Aepfelsäure von mehrern andern Säuren, wie z. B. von der Zitronensäure, Weinsteinsäure, Traubensäure, Oxalsäure zu scheiden, welche unter gleichen Umständen fast unlösliche Neutralsalze bilden.

Die Aepfelsäure ist stets wasserhaltig, wenn sie nicht mit Basen verbunden ist. Nach Liebig ist sie genau wie die Zitronensäure zusammengesetzt, man hat demnach für die wasserfreie Säure die Formel $C^8 H^4 O^4$ und für die wasserhaltige $C^8 H^4 O^4, H^2 O$. Uebrigens herrscht über die Formel der Aepfelsäure durchaus keine Ungewißheit, wie dieß bei der Zitronensäure der Fall ist.

Man kann die Aepfelsäure auf verschiedene Weise bereiten. Donavan wendete die Vogelbeeren zuerst an, und erhielt die Säure ganz rein, mittelst äpfelsaurem Blei, welches im kalten Wasser fast ganz unlöslich ist, sich aber in kochendem Wasser merklich auflöst. Man sammelt die Vogelbeeren, wenn sie fast ganz reif sind, zerstößt sie in einem Mörser und preßt den Saft aus. Hierauf kocht man den Saft, klärt ihn mit Eiweiß und digerirt ihn mit Bleioxyd oder mischt ihn mit essigsaurem Blei. Der sich bildende Niederschlag von äpfelsaurem Blei wird wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, und dann mit destillirtem Wasser gekocht; die kochende Flüssigkeit wird filtrirt und liefert beim Erkalten das Bleisalz in feinen glänzenden weißen Nadeln. Der beim Kochen mit destillirtem Wasser bleibende Rückstand wird wiederholt auf gleiche Weise behandelt. Die Flüssigkeiten, aus welcher äpfelsaures Blei heraus krystallisirt ist, die aber noch mit Bleimalat gesättigt sind, werden immer bei der nächsten Behandlung statt des reinen Wassers angewendet. Will man ganz reine Krystalle darstellen, so löst man das einmal krystallisirte Salz wieder in kochendem

Wasser, und läßt es aufs Neue krystallisiren. Man pulverisirt es nachher fein, mischt es mit Wasser und leitet einen Strom Schwefelwasserstoff durch. Das erzeugte Schwefelblei wird durch Filtriren abgeschieden und die Auflösung nachher bis zur Syrupdicke abgedampft. Beim Erkalten liefert sie unregelmäßige nadelförmige Krystalle, welche verworren durch einander anschießen.

Liebig bereitet sehr reine Aepfelsäure auf folgende Weise. Zu dem mit Knochenschwarz gekochten und filtrirten Vogelbeerensaft wird etwas Kali gegossen, um doppeltweinsteinsaures Kali zu bilden, wobei aber ein Kaliüberschuß möglichst vermieden werden muß. Nachdem die Flüssigkeit abgedampft worden, wird sie mit Weingeist verdünnt, um das erzeugte Bitartrat zu fällen. Hierauf destillirt man dieselbe, um den Alkohol wieder zu erhalten, und setzt die Destillation so lange fort, bis der Rückstand Syrupkonsistenz angenommen hat. Die Behandlung mit Alkohol wird wiederholt, um den Schleim gänzlich abzuscheiden. Der von der zweiten Destillation erhaltene Rückstand wird mit vielem Wasser verdünnt und mit essigsaurem Blei versetzt; man erhält dann äpfelsaures Blei, welches ausgesüßt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Um die Säure gänzlich zu reinigen, konzentrirt man sie, verdünnt dann mit Alkohol und sättigt sie zur Hälfte durch Ammoniak. Das also erhaltene doppeltäpfelsaure Salz läßt man krystallisiren und wendet es dann zur Bereitung von Bleimalat an, aus welchem sich die Säure wieder durch Schwefelwasserstoff abscheiden läßt.

Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man den Vogelbeersaft durch kohlensauren Kalk sättigt, wodurch man ein lösliches doppeltäpfelsaures Salz erhält; diesem wird dann, nachdem die Flüssigkeit filtrirt worden, kohlensaures Natron zugesetzt, einige Minuten lang mit etwas Kalkmilch gekocht, wodurch der Farbstoff abgeschieden wird, und hierauf essigsaures Blei zugegossen; das erhaltene Bleisalz kann dann wieder durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Man könnte auch die an Kalk gebundene Aepfelsäure durch Schwefelsäure zersetzen, und den schwefelsauren Kalk durch Alkohol von der

Säure schelden, allein man erhält sie auf diese Weise minder rein.

Der Saft von der Hauswurz (Sempervivum tectorum) eben so wie der Vogelbeersaft behandelt, liefert auch Aepfelsäure.

3111. **Aepfelsaure Salze** (Malates). Die Aepfelsäure enthält viermal mehr Sauerstoff, als die Oxyde, welche sie neutralisiren. Sie bildet außer Neutralsalzen auch saure und basische. Fast alle neutralen Malate sind im Wasser löslich, und viele derselben lösen sich sehr leicht darin auf. Die unlöslichen oder schwierig löslichen Malate lösen sich leichter in einem Säureüberschuß auf; dagegen sind die im neutralen Zustande leicht löslichen Malate minder löslich, wenn sie sauer sind. Die basischen Malate sind fast alle unlöslich, oder wenigstens sehr schwierig löslich. Man kennt übrigens ihr Sättigungsverhältniß noch viel zu wenig. Die sauren Salze scheinen doppelt so viel Säure als die neutralen zu enthalten.

Das neutrale äpfelsaure Kali, Natron und Ammoniak sind sehr löslich und zerfließen an der Luft; die sauren äpfelsauren Salze dieser Basen aber sind minder löslich und krystallisiren. Baryt bildet mit der Aepfelsäure leichtlösliche Verbindungen, deren Auflösungen beim Abdampfen gummiähnliche Massen liefern, wenn das Salz neutral ist, oder Säureüberschuß hat; das basische Salz dagegen ist unlöslich. Der neutrale äpfelsaure Strontian ist wie das entsprechende Barytsalz sehr löslich, und wird auch in derselben Form erhalten; das saure Salz dieser Basis ist jedoch schwerauflöslich. Dasselbe Verhalten zeigen die entsprechenden Manganoxydulsalze. Das Eisenoxydsalz bildet ein neutrales krystallisirbares Salz, welches im Wasser und Weingeist auflöslich ist und deliquescirt; außer diesem aber auch noch ein gelbes, unlösliches basisches Salz. Das äpfelsaure Queckstlberoxyd ist unkrystallisirbar; durch Wasser wird es in ein saures auflösliches und in ein basisches Salz zersetzt, welches letztere einen Niederschlag bildet.

Werden die Malate erhitzt, so blähen sie sich auf, zersetzen sich und liefern die gewöhnlichen Produkte, welche man

durch trockne Destillation der Salze mit vegetabilischen Säuren erhält. Am leichtesten lassen sich die äpfelsauren Salze erkennen, wenn man äpfelsaures Blei erzeugt und nun prüft, ob das erhaltene Salz die Eigenschaften besitzt, welche weiter unten bezeichnet werden.

Aepfelsaures Kali. Zuweilen kommt die Aepfelsäure schon in der Natur mit Kali verbunden vor. Das Neutralsalz zieht das Wasser aus der Luft stark an nnd zerfließt. Das saure Salz ist dagegen an der Luft unveränderlich und löst sich in Alkohol nicht auf.

Aepfelsaurer Baryt. Es ist ein neutrales wasserfreies Salz, welches man erhält, wenn man Aepfelsäure mit kohlensaurem Baryt behandelt. Die Sättigung ist schwierig und gelingt nur unvollkommen. Dampft man aber die Flüssigkeit ab, so setzt sich das neutrale Salz in weißen, nicht krystallinischen Krusten ab, die sowohl im kalten als im kochenden Wasser unlöslich sind. Das saure Barytmalat ist dagegen sehr leicht löslich.

Aepfelsaurer Kalk. Ein Theil des neutralen Salzes löst sich in 147 Th. Wasser von 12° C und 65 Th. kochenden Wassers auf. Die warme gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten kleine krystallinische Körner ab, die fast wie Salpeter schmecken. Es schmilzt in der Hitze zu einer harzähnlichen Masse. Nach Grotthus löst es sich leicht in Wasser auf, welches schon andere Salze, wie z. B. Chlornatrium, Chlorcalcium, Salpeter, Salmiak ꝛc. enthält.

Aus einer lauwarmen Auflösung von äpfelsaurem Kalk fällt bei Zusatz von etwas Kali ein basisches Doppelsalz nieder. In der Flüssigkeit bleibt ein saures Salz aufgelöst, welches zu einer gummiähnlichen Masse austrocknet,

Das Kalkbimalat löst sich in der 50fachen Gewichtsmenge Wassers von 12° auf; es krystallisirt in sechsseitigen Prismen, mit zwei gegenüberliegenden breiten Seitenflächen und zweiflächiger Endzuschärfung. In Alkohol ist es unlöslich; man findet es in vielen Pflanzen, wie z. B. in der Hauswurz. Scheidet man es aus Pflanzen, so ist es stets mit Extractivstoff gemengt, welche die Krystallisation sehr erschwert.

Aepfelsaure Magnesia. Auch dieses Salz findet sich zuweilen schon gebildet in der Natur vor. Das neutrale Salz liefert Krystalle, welche sich an der Luft nicht verändern und 28 Th. Wasser zur Auflösung erfordern. Ein Säureüberschuß macht sie zerfließlich, und durch Kalizusatz wird daraus ein Doppelsalz gefällt. Das wohl ausgetrocknete Salz enthält $MgO, C^8 H^4 O^4, H^2 O$; krystallisirt enthält es außerdem noch $H^8 O^4$, welches erst bei 150° gänzlich sich verflüchtigt.

Aepfelsaure Thonerde. Sie löst sich im Wasser auf und bildet beim Konzentriren durch Abdampfen eine gummiähnliche Masse; Ammoniak fällt die Auflösung desselben nicht. Diese Thatsache ist einem allgemeinen, schon öfter erwähnten Gesetze (§. 1649) untergeordnet. Auch das Kupferoxyd wird nur zum Theil durch Kali aus seiner Verbindung mit Aepfelsäure gefällt; das Eisenoxyd aber durchaus nicht.

Aepfelsaures Zink. Das neutrale Zinkmalat krystallisirt in vierseitigen Prismen. Ein Theil desselben erfordert 55 Th. kaltes und viel weniger kochendes Wasser zur Auflösung. Das siedende Wasser zersetzt es aber zugleich in ein basisches und saures Salz. Bis auf 100° erhitzt, giebt es 10 Proz. Wasser ab, und wird undurchsichtig, ohne jedoch seine Form zu verlieren. Noch mehr und zwar bis auf 120° erhitzt, verliert es noch ebenso viel Wasser und es bleibt dann ein zusammenhängendes Pulver zurück, welches das wasserfreie Neutralsalz ist. Das wasserhaltige Salz enthält 6 Atome Wasser. Erhitzt man es stark, so zersetzt es sich. Es enthält:

1 At. Aepfelsäure . .	718,24	oder 58,80
1 At. Zinkoxyd . .	503,32	51,20
1 At. bei 120° getrocknetes Salz	1221,56	100,00

Das doppeltäpfelsaure Zink krystallisirt leicht in schönen Quadratoctaedern. Es enthält genau so viel Wasser, daß der Sauerstoffgehalt desselben doppelt so groß als der der Basis ist. Es schmilzt in seinem Krystallwasser, wenn es erhitzt wird, bläht sich zuletzt auf und entwickelt Dämpfe.

Das basische Salz, welches das Neutralsalz liefert, wenn man es durch kochendes Wasser zersetzt, ist ein weißes Pulver.

Aepfelsaures Blei. Es löst sich kaum merklich in kaltem Wasser auf, das kochende Wasser nimmt eine gewisse Menge davon auf, läßt dasselbe aber beim Erkalten wieder fallen, und zwar in weißen glänzenden Blättchen. Fällt es aus kalten Flüssigkeiten nieder, so erscheint es anfangs pulverig, wird aber bald krystallinisch, besonders wenn es erwärmt wird. Schon in der Siedhitze des Wassers schmilzt es und löst sich dann nur schwierig im Wasser auf. Will man kochendes Wasser ganz damit sättigen, so pulverisirt man es zuerst und schüttet das Pulver dann in kleinen Portionen nach und nach hinein. Man weiß bis jetzt nicht, ob es wasserfrei ist. Das wasserfreie Salz würde enthalten:

1 At. Bleioxyd . . .	1394,50	oder 66,0
1 At. Aepfelsäure . .	718,24	34,0
	2112,74	100,0

was auch in der That wenig von dem Resultate abweicht, welches die Analyse des entwässerten Salzes liefert.

Mit dem äpfelsauren Blei bildet das Ammoniakmalat ein auflösliches unkrystallisirbares Doppelsalz, und mit dem Zinkmalat aber ein unlösliches Salz, das man erhält durch Vermischen des Bleiacetats mit äpfelsaurem Zink.

Aepfelsaures Silber. Mischt man Auflösungen von neutralem salpetersaurem Silber und Ammoniakbimalat, so erhält man einen Niederschlag von neutralem Silbermalat, welches körnig und weiß von Farbe ist, aber bei starkem Trocknen gelb wird. Erhitzt man es nach dem Trocknen, so schmilzt es, zersetzt und bläht sich etwas auf, indem es einen empyreumatischen Geruch verbreitet; zuletzt bleibt metallisches Silber. Dieses Salz ist in kochendem Wasser löslich, aber es reduzirt sich zugleich und setzt metallisches Silber ab.

Malealsäure.

Synon. Brenzäpfelsäure (Acide maléique).

Vauquelin, Ann. de Ch. et Ph. VI, 337. Braconnot, ebendas. VIII, 149. Lassaigne, ebendas. XI, 93. Pelouze, ebendas. LV, 72. u. Erdmann ꝛc. J. f. p. Ch. III, 26.

3111. Diese Säure erhält man durch Destillation der Aepfelsäure bei einer Temperatur von 200°. Es entbindet sich ein Liquidum, welches bald krystallisirt und ganz aus Malealsäure besteht. Die sich bildenden Krystalle sind wasserhaltig, verlieren aber bei 160° ihr Wasser, und verwandeln sich in wasserfreie Malealsäure. Erhitzt man sie nur so weit, daß die Temperatur zwischen 130 und 160° zu stehen kommt, so verlieren sie noch Wasser, vorausgesetzt, daß dieses unmittelbar der Einwirkung des Rückstandes entzogen wird, weil es sonst wieder auf denselben niederfallen könnte, und dann würde sich die Malealsäure in Paramalealsäure verwandeln.

Die Malealsäure bildet geschobene Säulen, die sich an der Luft nicht verändern; sie schmeckt stark sauer, aber dabei sehr widrig und eckelhaft. Bei 135° schmilzt sie und krystallisirt beim Wiedererkalten zu einer perlmutterglänzenden Masse, die aus divergirenden Nadeln besteht. Bei 160° kocht sie und sublimirt in Form feiner Nadeln. Auf glühende Kohlen geworfen, verbreitet sie einen weißen sauern Rauch, der stark zum Husten reizt. Sie löst sich in dem doppelten Gewichte Wassers von 10° auf und ist auch im absoluten Alkohol sehr auflöslich.

Eine Auflösung von Malealsäure fällt das Kalkwasser nicht, bildet aber mit essigsaurem Blei weiße Flocken, welche allmählig halbdurchsichtig werden, und gekochter Stärke gleichen. Mit Wasser zerrührt und auf ein Filter gebracht, vermindert sich ihr Volum allmählig, und nach einiger Zeit findet man sie in glänzende Nadeln verwandelt. Die wasserhaltige Malealsäure enthält:

8 At. Kohlenstoff	306,0	oder	41,84
4 At. Wasserstoff	25,0		3,41
4 At. Sauerstoff	400,0		54,75
$C^8H^2O^5H+^2O$ =	731,0		100,00

In diesem Zustande würde sie mit der wasserfreien Zitronensäure isomorph seyn; allein man kann ihr das Wasser entziehen und dann gleicht sie der gewöhnlichen Zitronensäure nicht mehr.

Die wasserfreie Malealsäure existirt nicht allein in den Salzen, sondern läßt sich auch durch bloße langsame Destillation darstellen, wenn man nämlich Sorge trägt, die letzten Produkte allein aufzufangen. Leichter würde man ohne Zweifel das Wasser wegschaffen können, wenn man wasserfreie Phosphorsäure hierzu anwenden würde. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 57° und kocht bei 276°. Sie ist leichter als die wasserhaltige Säure der Veränderung unterworfen, und sobald sie etwas über ihren Siedepunkt erhitzt wird, liefert sie Gas und färbt sich. Sie enthält:

8 At. Kohlenstoff .	306,08	oder 49,45
2 At. Wasserstoff . .	12,50	2,02
3 At. Sauerstoff . ,	300,00	48,53
	618,58	100,0

Malealsaure Salze oder Maleate (Maléates). Diese Salze sind noch wenig untersucht. Im neutralen Zustande enthält die Säure dreimal mehr Sauerstoff als die Basis; die meisten sind auflöslich und haben hinsichtlich ihres Hauptverhaltens viel Aehnlichkeit mit den bernsteinsauren Salzen.

Malealsaures Kali. Es krystallisirt in farnkrautähnlichen Blättchen und zieht etwas Feuchtigkeit aus der Luft an.

Malealsaurer Baryt. Dieses Salz ist ziemlich auflöslich und krystallisirt in glänzenden Blättchen. Es erscheint beim Zusammenmischen von Chlorbarium und malealsaurem Kali, anfangs als Niederschlag, löst sich aber wieder auf, und krystallisirt dann an den Gefäßwänden. Gießt man Malealsäure in Barytwasser, so entsteht ein weißer Niederschlag, der in wenigen Augenblicken sich in krystallinische Blättchen umwandelt. Ueberschüssiges Barytwasser löst den Niederschlag wieder auf.

Malealsaurer Kalk. Er bildet kleine Nadeln, die wenig löslich und an der Luft unveränderlich sind. Eine konzentrirte Auflösung von Chlorcalcium trübt jedoch das malealsaure Kali nicht; aus dem Gemenge setzt sich erst nach einigen Tagen malealsaurer Kalk ab; hat sich dieses Salz einmal gebildet, so löst es sich nur schwierig wieder auf.

Malealsaures Blei. Es ist wenig löslich. Bereits weiter oben wurde das Verhalten erwähnt, welches dieses Salz zeigt, wenn es durch doppelte Wahlverwandtschaft gebildet wird. Gießt man essigsaures Blei in eine sehr verdünnte Auflösung von Malealsäure, so erhält man nach einigen Minuten einen weißen Niederschlag in glänzenden glimmerähnlichen Blättchen. Mit konzentrirten Auflösungen und Bleizuckerüberschuß verdickt sich die Flüssigkeit zu einer zitternden kleisterähnlichen Masse, die gerade wie die vorige, sich nach und nach in glimmerähnliche Krystalle umwandelt.

Das krystallisirte malealsaure Blei enthält 15,5 Proz. Krystallwasser nach Pelouze, und besteht aus:

1 At. Malealsäure . .	618,5	26,3
1 At. Bleioxyd	1395,0	59,3
6 At. Wasser	337,5	14,4
	2351,0	100,0

Paramalealsäure. (Acide paramaléique).

Braconnot, Ann. de Ch. et de Ph. VIII, 149. Lassaigne ebendas. XI, 93. Pelouze, Erdmann und Schweig. Seidel. J. f. prakt. Ch. III, 26.

3112. Diese Säure erzeugt sich in geringer Menge immer bei der Destillation der Aepfelsäure; die Menge derselben nimmt aber zu, wenn man diese Säure lange in einer Temperatur von ungefähr 150° erhält. Man kann sie auch aus Malealsäure erzeugen, wenn man diese lange in einer Temperatur von 135° erhält oder auch längere Zeit in einer langen engen Röhre kochen läßt, so daß das sich entbindende Wasser unaufhörlich wieder auf die Säure niederfallen muß.

Die Paramalealsäure kryſtalliſirt in breiten farbloſen Säulen, welche entweder ſechsſeitig oder rhomboidal, geſtreift und gewöhnlich ſehr zart ſind. Ihr Schmelzpunkt iſt ziemlich hoch und erſt in einer Hitze, die 200° noch überſteigt, verflüchtigt ſie ſich. Zur Auflöſung erfordert ſie ungefähr 200 Th. Waſſer; ihr Geſchmack iſt rein ſauer.

Das paramalealſaure Kali kryſtalliſirt in prismatiſchen Blättchen und iſt leicht löslich; auf gleiche Weiſe verhält ſich das Natron- und Ammoniakſalz.

Der paramalealſaure Kalk, Baryt und Strontian ſind auflöslich und die Paramalealſäure fällt die wäßrigen Auflöſungen dieſer Baſen nicht.

Das paramalealſaure Eiſen iſt dagegen unlöslich, und ſtellt ſich ähnlich dem bernſteinſauren Eiſen, als ein chamoisgelber Niederſchlag dar.

Das paramalealſaure Kupfer iſt ebenfalls ein unlöslicher Niederſchlag von ſchöner grüner Farbe.

Das paramalealſaure Blei wird durch doppelte Wahlverwandtſchaft erhalten, oder auch indem man eine Auflöſung der Paramalealſäure in ein aufgelöſtes Bleiſalz gießt. Dieſe Säure bildet in eſſigſaurem Blei, bei gewöhnlicher Temperatur einen Niederſchlag, der nicht, wie das malealſaure Blei, kryſtalliſirt. In der Wärme löſt ſich dieſer Niederſchlag auf, und kryſtalliſirt beim Erkalten ganz verworren.

Das paramalealſaure Blei iſt nicht nur ebenſo zuſammengeſetzt, wie das malealſaure Blei, ſondern enthält auch dieſelbe Menge Kryſtallwaſſer.

Die Paramalealſäure fällt das ſalpeterſaure Silber und bildet ein Salz, welches hinſichtlich ſeiner Unlöslichkeit beſonders merkwürdig iſt. Ein Theil Säure in 200,000 Th. Waſſer aufgelöſt, trübt das Silbernitrat noch ſehr merklich. Der Niederſchlag löſt ſich vollkommen in Salpeterſäure auf. Noch empfindlicher als die Säure, reagiren die löslichen paramalealſaure Salze auf die Silberſalze.

Die kryſtalliſirte Paramalealſäure enthält Waſſer und wird durch die Formel $C^8H^2O^3,H^2O$ repräſentirt. Die waſ-

ferfreie Säure, wie sie in dem Salze existirt, besteht aus $C^8H^2O^3$. In beiden Fällen also hat sie ganz dieselbe Mischung wie die Malealsäure.

Mekonsäure.

Synon. Mohnsäure, Opiumsäure. Lat. Acidum meconicum s. papavericum. Franz. Acide méconique.

Sertürner, Gilbert Ann. LV, 72. LVII, 183. LXIV, 65. Seguin, Ann. de Ch. XCII, 228. Choulant, Gilb. Ann. LVI, 349. Robiquet, Schweigg. LXVII, 382. u. Erdmann ꝛc. J. f. p. Ch. I, 279. Vogel, Schweig. J. XX, 196. Robinet, Journ. de Pharm. XI, 370. John, Berl. Jahrb. 1819. 156. Petit, Journ. de Pharm. XIII, 170. R. Hare ebendas. XIV, 65. Liebig, Erdmann J. f. p. Ch I, 279. Merk, Buchner Rep. XXXII, 87. Ure, Schweig. J. LIX, 234.

3113. Die Mekonsäure findet sich im Opium, und wurde zuerst 1804 von Seguin erwähnt. Sertürner entdeckte sie 1816 und gab ihr den Namen, den sie jetzt hat. Lange wurde sie mit zwei Säuren verwechselt, welche aus ihr entstehen, wenn sie entweder durch kochendes Wasser oder durch trockne Destillation zersetzt wird. Nach Liebig besteht sie aus

C^{14} . .	535,06	42,46
H^4 . .	25,00	1,98
O^7 . .	700,00	55,56
	1260,06	100,00

Die krystallisirte Säure verändert sich an der Luft nicht. Bis 100 oder 120° erhitzt, verliert sie 21,5 Proz. und zwar nicht bloß Wasser, sondern auch Kohlensäure, indem sie zum Theil zersetzt wird. Die Säure wird allmählig weiß und trübe. Diese Veränderung findet sehr schnell statt, wenn man bis 100 oder 120° erhitzt, indem sich dann sehr rasch Wasserdämpfe entwickeln, unter deren Einwirkung sie theilweise zersetzt wird. Sobald sie alles Wasser abgegeben hat, was sie verlieren kann, so hört auch die Zersetzung auf. Diese Wirkung tritt jedoch wieder ein, wenn man sie mit einer neuen Menge Wassers zusammenbringt. Wenn die Meko-

säure unter der Mitwirkung des Wassers eine Veränderung erleidet, indem sie Kohlensäure verliert, so wird sie Metamekonsäure. Beim Trocknen der Mekonsäure wird nur wenig von dieser neuen Säure gebildet. Die getrocknete und wieder im Wasser aufgelöste Mekonsäure krystallisirt fast gänzlich und bildet durchsichtige Krystalle von der frühern Form.

Die getrocknete Mekonsäure wird durch noch höhere Steigerung der Temperatur fast ganz zerstört. Es destillirt anfangs eine besondere Säure über, die man Brenzmekonsäure genannt hat. Sie wird stets von etwas Wasser und Essigsäure begleitet, und ist zuerst sehr wenig gefärbt. Es destillirt hierauf ein Oel, welches erstarrt; dabei entbindet sich etwas Kohlensäure und sehr wenig brennbares Gas. Gegen Ende der Operation sublimiren sich oben an der Retorte einige weiße Krystalle einer eigenthümlichen zweiten Säure, welche wenig schmelzbar und schwierig auflöslich ist, und deren Eigenschaften bis jetzt auch nicht näher untersucht worden sind. Diese Krystalle verschwinden, wenn die Hitze im Destillapparat zunimmt.

Die Mekonsäure löst sich leicht im Wasser auf, und besonders im heißen, von welchem 4 Theile zu 1 Theil Säure erforderlich sind. Wird die erhaltene Flüssigkeit eine Zeit lang im Kochen erhalten, so wird sie allmählig gelb und zuletzt dunkelbraun. Es entbindet sich dabei Kohlensäure, und die Mekonsäure verwandelt sich in Metamekonsäure, auf welche das Wasser nicht mehr zerstörend einwirkt. Diese Umwandlung kann schon im Wasserbad vor sich gehen, wenn die Mekonsäure mehrere Tage lang in dieser Temperatur erhalten wird. Die neue Säure fällt beim Erkalten zu Boden. Leichter noch findet deren Bildung statt, wenn man ein mohnsaures Salz mit einer Säure kocht, die es zersetzen, und seiner Basis sich bemächtigen kann.

Die mekonsauren Krystalle sind weiße, durchsichtige glimmerartige Schüppchen. In der Kälte oder selbst in mäßiger Wärme, wird sie weder durch Salzsäure noch durch Schwefelsäure verändert. Nicht sehr verdünnte Salpetersäure zerstört sie und erzeugt Sauerkleesäure daraus.

Um sie aus Opium darzustellen, behandelt man nach Gregory die, Behufs der Morphinbereitung, mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser erhaltene Opiuminfusion mit so viel Chlorcalcium, als zur Fällung der Schwefelsäure und Mohnsäure nöthig ist, wobei dann beide Säuren als Kalksalze niederfallen. Man wäscht den Niederschlag zuerst mit Wasser und dann mit kochendem Weingeist. 10 Theile desselben werden hierauf mit 100 Theilen Wasser zerrührt und bis auf ungefähr 90° erhitzt. Man gießt dann unter beständigem Umrühren so viel reine Salzsäure, als zur Auflösung des mekonsauren Kalks erforderlich ist, der den größten Theil des Niederschlags bildet. Es bleibt schwefelsaurer Kalk zurück. Die Flüssigkeit wird nun sogleich auf ein zuvor mit Salzsäure ausgewaschenes Filter gegeben, und setzt dann beim Erkalten eine Menge kleiner glänzenden Krystalle von doppeltmekonsaurem Kalk ab. Man preßt diese zwischen Leinentuch aus, löst sie warm wieder auf, und fügt noch 5 Theile Salzsäure hinzu. Man erhitzt sie noch einige Augenblicke, läßt aber die Temperatur nicht auf 100° steigen. Hierauf läßt man sie erkalten, wobei sich dann krystallisirte Mekonsäure absetzt. Zuweilen ist diese mit leichterem und selbst noch weißerem doppeltmekonsaurem Kalk gemengt; in diesem Falle muß man die Behandlung mit Salzsäure wiederholen, oder die Krystalle des Kalksalzes durch Schlämmen absondern.

Zur Reinigung der Mohnsäure von dem beigemischten Farbstoff räth Robiquet, sie fein zu reiben, durch eine verdünnte Aetzkaliauflösung zu sättigen, mit Hülfe der Wärme das Salz in etwas Wasser aufzulösen, dann erkalten zu lassen, und das sich bildende Magma auszudrücken. Man löst hierauf das Salz wieder auf, um es aufs Neue krystallisiren zu lassen, und zersetzt es dann durch Salzsäure gerade wie den mekonsauren Kalk.

Die übrigen Methoden zur Bereitung des Morphins eignen sich nicht so gut zur Gewinnung der Mekonsäure; übrigens kann man dieselbe immer noch durch Behandlung der Rückstände nebenbei gewinnen.

Läßt man eine Opiuminfusion mit Magnesia kochen, so bildet die Mekonsäure mit dieser Basis ein unlösliches Dop-

pelsalz. Gießt man Ammoniak in die Opiuminfusion, so entsteht Doppelsalz von mohnsaurem Kalk und Ammoniak, welches größtentheils niederfällt, während zugleich aber auch ein Theil aufgelöst bleibt.

Die Mekonsäure ist als ein wirksames Mittel gegen den Bandwurm empfohlen worden.

3114. Mekonsaure Salze oder Mekonate (Méconates). Noch sind unsere Kenntnisse über diese Salze sehr mangelhaft wegen der verschiedenen Säuren, die man bisher für eine einzige hielt. Diese Salze sind entweder neutral, sauer oder basisch. Die sauern Mekonate sind sehr fest an die Basen gebunden, so daß selbst sehr starke Säuren, sie ihnen nur schwierig entreißen können.

Eine sehr charakteristische Eigenschaft der Mekonsäure oder der mekonsauren Salze besteht darin, mit dem Eisenoxyd ein schönes dunkelroth gefärbtes Salz zu bilden. Durch Hitze, schwefelichte Säure oder Zinnoxydul wird diese Farbe wieder zerstört; durch Luft aber und durch Salpetersäure wird sie wieder hergestellt.

Das mekonsaure Kali und Natron verlieren durch einen Säureüberschuß ihre Löslichkeit; die Mekonate von Baryt, Strontian, Kalk, Bleioxyd ꝛc. sind entweder wenig oder gar nicht im Wasser löslich, wenn sie neutral sind, werden aber durch einen Ueberschuß von Säure ziemlich auflöslich. Im Allgemeinen sind die mekonsauren Salze im Alkohol unlöslich, und man kann das mekonsaure Natron darstellen, indem man eine weingeistige Opiumauflösung durch in Weingeist aufgelöstes essigsaures Natron fällt. Man erhält es auch, wenn man mohnsauren Baryt mit aufgelöstem schwefelsaurem Natron digerirt.

Mekonsaures Blei. Es ist wasserfrei und fast ganz im Wasser unauflöslich. Der Schwefelwasserstoff zersetzt das im Wasser aufgeschlämmte mohnsaure Blei und macht die Säure frei.

Mekonsaures Silber. Gießt man in eine Auflösung von Mekonsäure salpetersaures Silber und fügt noch etwas mehr Salpetersäure hinzu, als zur Auflösung des Nie-

derschlags von mekonsaurem Silber nöthig ist, so braucht man nur etwas zu erwärmen, um ihn in Cyansilber zu verwandeln. Die anfangs klare Flüssigkeit zeigt eine lebhafte Reaction ohne Entbindung von salpetriger Säure, indem sich dicke Flocken von Cyanmetall in ihr bilden. Das darüber stehende Liquidum enthält oxalsaures Silber, welches man durch Zugießen von etwas Ammoniak daraus niederschlagen kann. Liebig, dem wir die Beobachtung dieser merkwürdigen Thatsache verdanken, bemerkt, daß ein Ueberschuß von Salpetersäure viel sauerkleesaures Salz aber kein Cyanmetall geben würde.

Metamekonsäure (Acide métaméconique).

Liebig und Robiquet, Erdmann und Schweigger-Seidel, Journ. f. p. Ch. I, 280.

3115. Diese Säure ist weniger löslich als die Mekonsäure. Sie krystallisirt in harten Körnern und braucht zur Auflösung wenigstens die 16fache Menge Wassers. Durch Salzsäure wird sie nicht verändert; die Schwefelsäure zerstört sie nur nach lange fortgesetztem Kochen; durch Salpetersäure wird sie in Sauerkleesäure umgewandelt. Der Destillation unterworfen giebt sie Brenzmekonsäure.

Die Metamekonsäure röthet, wie die Mekonsäure, die Eisenoxydsalze sehr stark; sie bildet mit Kali und Ammoniak in Wasser schwerlösliche Neutralsalze, die jedoch mit Säureüberschuß leichter löslich sind.

Will man die Metamekonsäure bereiten, so muß man das mohnsaure Kali oder das Kalksalz durch Salzsäure in der Siedhitze zersetzen. Man erhält sie dann mit viel weniger Farbstoff verunreinigt, als wenn man die freie Mekonsäure im Wasser zersetzt. Durch vorher gereinigte Thierkohle läßt sie sich ganz entfärben.

Die Metamekonsäure ist wasserfrei und besteht nach Liebig aus:

24 At. Kohlenstoff . . .	917,24	oder	46,62
8 At. Wasserstoff . .	49,87		2,53
10 At. Sauerstoff , .	1000,00		50,85
	1967,11		100,00

Es entsteht diese Säure somit durch eine sehr einfache Reaction, denn wenn man abzieht von

1 At. Mekonsäure . .	$C^{14} H^4 O^7$
1 At. Kohlensäure . .	$C^2 \quad O^2$
so bleibt 1/2 At. Mekonsäure	$C^{12} H^4 O^5$

Noch ist das Verhalten dieser Säure gegen die Basen nicht genauer untersucht worden.

Brenzmekonsäure oder Pyromekonsäure. (Acide pyroméconique.)

3116. Die Brenzmekonsäure schmilzt zwischen 120 und 125° und fließt dann wie Oel. Bei gelinder Hitze verflüchtigt sie sich gänzlich. Im Wasser ist sie auflöslich, noch mehr aber im Alkohol. Gegen Salzsäure, Schwefelsäure, und Salpetersäure verhält sie sich wie Paramekonsäure.

Die Brenzmekonsäure färbt wie die Mekonsäure, die Paramekonsäure und selbst die Säure, welche in den letzten Augenblicken der trocknen Destillation der Mohnsäure übergeht, die Eisenoxydsalze roth. Die brenzmekonsauren Salze sind im Wasser fast alle auflöslich.

Die Mekonsäure und Paramekonsäure geben ungefähr ⅔ ihres Gewichtes Brenzmekonsäure. Man reinigt sie, indem man sie eine Zeitlang stark zwischen Fließpapier preßt, und sie dann wieder in Wasser auflöst und krystallisiren läßt.

Robiquet lehrte zuerst die Mekonsäure, Paramekon- und Brenzmekonsäure kennen, welche früher von den Chemikern miteinander verwechselt wurden. Seine Untersuchungen lehrten nämlich, daß man oft Mohnsäure darzustellen glaubte, in dem man mekonsäurehaltige Substanzen der Destillation unterwarf; während man auf diese Weise eigentlich Brenzmekonsäure erhielt, die sich durch ihre Eigenschaften doch wesentlich von jener unterscheidet.

Die wasserhaltige Brenzmekonsäure scheint zusammengesetzt zu seyn, aus:

C^{20} . . .	765,2	54,07
H^8 . . .	50,0	3,53
O^6 . . .	600,0	42,40
	1415,2	100,00

Die wasserfreie Säure würde dagegen bestehen aus:

C^{20} . . .	765,2	58,7
H^6 . . .	37,5	2,9
O^5 . . .	500,0	38,4
	1302,7	100,0

Diese Säure bildet mit Bleioxyd ein unlösliches, wasserfreies Neutralsalz, welches enthält:

1 At. Brenzmekonsäure .	1302,7	48,3
1 At. Bleioxyd	1395,0	51,7
	2697,7	100,0

Die Bildung der Brenzmohnsäure geschieht ganz nach den früher in dieser Hinsicht schon erwähnten Gesetzen und läßt sich durch folgende Formeln am besten ausdrücken:

1 At. $C^{14}H^4O^7$ Mekonsäure.
davon abgezogen C^4 O^4 Kohlensäure.

$\frac{1}{2}$ At. $C^{10}H^4O^5$ Brenzmekonsäure.

Will man ferner die Brenzmekonsäure von der Metamekonsäure ableiten, so verhält es sich auf gleiche Weise, denn man hat dann

1 At. $C^{24}H^8O^{10}$ Metamekonsäure.
weniger C^4 O^4

1 At. $C^{20}H^8O^6$ Brenzmekonsäure.

Zum Schlusse bemerken wir noch, daß die wasserhaltige Brenzmohnsäure isomerisch mit der trocknen Brenzzitronsäure und mit der wasserhaltigen Brenzschleimsäure zu seyn scheint.

Gerbsäure.

Synon. Gerbstoff. Tannin. Lat. Acidum tannicum; Principium adstringens. Acide tannique, Tannin.

Deyeux, Journal de Phys. XLII, 401. Seguin, Ann de Ch. XX, 15. Prouſt, Scherer J. II 252; X, 91. Bartoldi, ebend. VIII, 294. Karſten VII, 472. Vauquelin, Ann. de Ch. XLVI, 321. Trommsdorff, Gehlen allg. J. f. Ch. u. Ph. III, 111. Davy, ebendaſ. IV, 343. Wuttig, ebendaſ. VI, 194. Dörffurt, Bertholet, Prouſt, Fernandez und Bouillon Lagrange, ebendaſ. VI, 220. Cadet, n. J. d. Pharm. II, 1, 480. Schröder, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. VIII, 569. Sertürner, Schweigg. J. IV, 410. Berzelius, Scherer Ann. I, 421. Poggend. Ann. X, 257. Schweigg. J. LXII, 365. und deſſen Lehrbuch III, 566. Gieſe, Scherer Ann. I, 459. A. Vogel, Taſchenb. f. Scheidek. 1820. 74. C. G. Gmelin, ebend. 1820, 100. Pelletier und Caventou Ann. de Ch. et de Ph. XV, 337. Meißner, Berl. Jahrb. d. Ph. XXIX, 2, 61 u. 91. Pfaff, Schweigg. J. LII, 324. Geiger, Magaz. d. Pharm. XXV, 104. Löper, Trommsd. n. J. d. Pharm. V, 1, 339. Dümeril, Kaſtner Arch. XVI, 198. Nees v. Eſenbeck, Brandes Arch. XXXI, 129. Buchner, deſſen Rep. XXXIV, 393. und Keſtler, ebend. XLII, 381. Holger, Geigers Mag. XXXI, 41. Büchner, neueſte Entd. über den Gerbſtoff. Frankf. 1833. Liebig und Pelouze, E. dm. Schw. Seidel J. f. p. Ch. II, 301 u. ff. Henry, ebend. III, 1. Payen, ebend. III, 6.

3117. Gerbsäure oder Gerbſtoff wird eine Subſtanz genannt, welche in der Lohgerberei eine Hauptrolle ſpielt; es verbindet ſich dieſelbe mit der thieriſchen Haut und ſchützt ſie ſo gegen Fäulniß. Der Gerbſtoff verbindet ſich ferner mit dem Eiſenoxyd und liefert eine ſchwarze Farbe, welche die Baſis der Tinte iſt, und zum Schwarzfärben angewendet wird. Die gerbſtoffhaltigen Subſtanzen wurden von ausgezeichneten Chemikern vielfältig unterſucht, ohne daß man jedoch im Stande geweſen wäre, ſo reinen Gerbſtoff daraus abzuſcheiden, daß derſelbe in kryſtalliniſcher Form ſich dargeſtellt hätte.

Eine charakteriſtiſche Eigenſchaft des Gerbſtoffs iſt die Fähigkeit, die Gallerte oder den Leim aus Auflöſungen zu fällen, und damit eine unauflösliche Verbindung zu bilden. Da dieſer Niederſchlag aber fremdartige Körper mit niederreißen und die Gallerte offenbar durch verſchiedene Stoffe

gefällt werden kann, so charakterisirt diese Eigenschaft den reinen Gerbestoff nicht hinreichend.

Die Abscheidung der Gerbsäure ist sehr schwierig und zwar, weil sie nicht krystallisirt und sich überdieß leicht mit basischen und mit sauren Verbindungen vereinigt. Diese Schwierigkeit erklärt zur Genüge, warum man mehrere Varietäten von Gerbstoff als eigenthümliche Substanzen aufgezählt hat, obschon es höchst wahrscheinlich ist, daß sie einem einzigen Stoffe die sie charakterisirenden Eigenschaften verdanken.

Da man früher alle diejenigen Substanzen Gerbstoffe nannte, welche die Gallerte fällten, und mit Eisenoxydsalzen einen grünen oder schwarzen Niederschlag gaben, so stellte man die natürlichen, in den Pflanzen vorkommenden Gerbestoffe in zwei Abtheilungen. Die eine Gerbstoffvarietät fällt die Eisenoxydsalze blauschwarz oder purpurfarbig, während die andere grüne Niederschläge damit giebt. In die erste Abtheilung gehört der in der Eichenrinde und in den Galläpfeln vorkommende Gerbstoff; zur zweiten gehört der in der Chinarinde, Katechu, dem Gummi Kino und der Fichten- und Tannenrinde befindliche Gerbestoff. Der auf die Farbe des gerbsauren Eisenoxydes sich gründende Unterschied genügt nicht, denn derselbe Gerbstoff kann die Eisenoxydsalze bei Einwirkung von Alkalien grün, und bei Säureeinfluß blau oder violett fällen.

Außer den in den Pflanzen vorkommenden Gerbstoffvarietäten giebt es auch kohlenähnliche Substanzen, welche Hatchett zuerst beobachtet hat, und die nachher von Chevreul näher untersucht worden sind; man erhält dieselben, indem man gewisse organ. Produkte mit Salpetersäure oder Schwefelsäure behandelt, die dann die Auflösungen von Thierleim ebenfalls fällen. Man nennt sie künstliche Gerbstoffe. Nach dem jetzigen Zustand unserer Kenntnisse in der organischen Chemie dürfen diese jedoch nicht zu den natürlich vorkommenden Gerbstoffen gestellt werden.

Der Gerbstoff findet sich in vielen Pflanzen und in verschiedenen Pflanzentheilen, hauptsächlich aber immer in den Rinden der Bäume. Nach Davy findet man in 100

Theilen der folgenden Stoffe die hier bezeichneten Quantitäten Extract oder Gerbstoff.

	Extract.	Gerbstoff.
Galläpfel	37,5	27,4
Eichenrinde	12,7	6,3
Roßkastanienrinde	11,0	4,3
Ulmenrinde	—	2,7
Weidenrinde	—	2,2
Innere Rinde von alten Eichen	22,5	15,0
— — — jungen Eichen	23,1	16,0
— — — der Roßkastanie	18,5	15,2
Gefärbte innere Rinde von Eichen	10,0	4,0
Sicilianischer Sumach	34,3	16,2
Malaga Sumach	32,5	10,4
Souchongthee	32,5	10,0
Grüner Thee	—	8,5
Bombay Katechu	—	54,3
Bengalische Katechu	—	48,1

3118. Da die Gerbsäure bisher noch nicht absolut rein dargestellt worden ist, so führen wir hier die verschiedenen bisher bekannten Bereitungsmethoden an. Vielleicht führen sie endlich auf einen Weg, auf dem sich ein besseres Resultat erzielen läßt. Die reinste Gerbsäure, die man bisher bereiten konnte, erhält man auf folgende Weise:

Man filtrirt durch grobe Leinwand eine heiße konzentrirte Galläpfelinfusion und drückt die Masse zugleich aus. Die durchgehende Flüssigkeit ist trübe und kann durch Filtriren nicht geklärt werden.

Man fügt nun etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu, und rührt das Gemisch wohl um. Es bildet sich ein leichter Niederschlag, welcher die Substanzen, die die Flüssigkeit trübten, mit sich niederreißt, so das diese durch Filtriren jetzt leicht geklärt werden kann. Man gießt nun vorsichtig etwas aufgelöstes kohlensaures Kali hinzu, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Dieser Niederschlag ist gerbsaures Kali; er wird auf einem Filter gesammelt und mit ganz kaltem Wasser ausgewaschen. Hierauf löst man ihn in verdünnter kochender Essigsäure auf und beim Erkalten der Flüssigkeit fällt nun

ein brauner Niederschlag zu Boden, welcher Essigsäure enthält. Die filtrirte Auflösung wird dann mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und so lange er noch feucht ist, mit Wasser zerrührt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit, welche man erhält, wird im luftleeren Raum über einem Gefäß mit kohlensaurem Kali abgedampft. Der Gerbstoff bleibt nun in hellgelben, durchsichtigen gummiähnlichen Schuppen auf dem Gefäße zurück. Er ist noch mit etwas Gallusäure und einer braunen Substanz verunreinigt. Behandelt man ihn jetzt, nachdem er zu Pulver zerrieben worden, nach und nach mit kleinen Mengen Aether, so löst sich die Gallusäure auf. Wird der Rückstand sodann mit der erforderlichen Menge Schwefeläther in Berührung gebracht, so löst er sich fast gänzlich auf und hinterläßt nur eine unlösliche Verbindung von Gerbstoff und einer braunen Substanz. Die farblose Auflösung enthält nun bloß Gerbsäure.

Man kann auch den Gerbstoff aus den Galläpfeln auf folgende Weise ausscheiden. Man bereitet zuerst eine Galläpfelinfusion, filtrirt sie und gießt Ammoniak hinzu, bis sie nur noch schwach sauer reagirt; hierauf versetzt man sie mit aufgelöstem Chlorbarium, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man läßt nun die Flüssigkeit, in welcher sich gallussaurer Baryt gebildet hat, in einem vollen und verkorktem Glase sich ruhig klären, trennt dann den Niederschlag durch Filtriren und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. An der Luft wird er etwas grau. Die Essigsäure aber, welche den gerbsauren Baryt auflöst, läßt diese grünlich-graue Substanz, welche sich auf Kosten einer kleinen Menge durch die Einwirkung der Luft zerstörten Gerbsäure gebildet hat, unaufgelöst zurück. Die Auflösung wird nun mit basisch essigsaurem Blei versetzt, und der erhaltene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Will man den Gerbstoff aus der Chinarinde ausscheiden, so digerirt man die zerstoßene Rinde mit angesäuertem Wasser. Die Säure verbindet sich mit den Pflanzenbasen der China und das freiwerdende Tannin löst sich auf. Versetzt man nun die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali oder Magne-

siahydrat, so erhält man einen Niederschlag von gerbsaurem Kali oder Magnesia. Dieser wird nun ausgewaschen, und Essigsäure zugegeben, welche eine rothe Substanz ungelöst zurückläßt; die Auflösung wird hierauf filtrirt, und mit basisch-essigsaurem Blei versetzt, wodurch ein Niederschlag von gerbsaurem Blei entsteht, der wiederum durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird, um die Gerbsäure frei zu machen. Die filtrirte Auflösung des Gerbstoffs wird bei abgehaltener Luft abgedampft, und bleibt nun mit etwas Farbstoff vermengt, zurück, von dem man es durch Wiederauflösen in etwas Wasser trennt.

Auch aus der Katechu läßt sich der Gerbstoff gewinnen, wenn man ihn aus der wäßrigen Auflösung dieses Extractes durch eine hinreichende Menge konzentrirte Schwefelsäure fällt, mit welcher er sich verbindet. Man wäscht diese Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, löst sie dann in Wasser auf, und sättigt die Schwefelsäure mit kohlensaurem Blei.

Will man den Gerbstoff aus dem Gummi Kino scheiden, so fällt man ihn aus der wäßrigen Auflösung mit Schwefelsäure. Der erhaltene Niederschlag wird mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, und in kochendem wieder aufgelöst; die wieder erkaltete Flüssigkeit wird durch Barytwasser gesättigt, von dem man allmählig so viel zugiebt, bis die filtrirte Auflösung nicht mehr durch saures Chlorbarium getrübt wird. Man dampft dann bloß die Flüssigkeit noch unter dem Recipienten der Luftpumpe ab.

Die innere Fichten- und Tannenrinde liefert eine Infusion, welche frisch bereitet mit den Eisenoxydulsalzen einen schwarzblauen Niederschlag und eine dunkelgrüne Flüssigkeit geben. Mit essigsaurem Blei dagegen giebt diese Infusion einen Niederschlag von gerbsaurem Blei, dessen Säure die Eisenoxydsalze grün färbt.

Wir glaubten, diese verschiedenen, von Berzelius angegebenen oder abgeänderten Verfahrungsarten hier mittheilen zu müssen, weil man bei der Analyse nützliche Anwendung davon machen kann. Handelt es sich aber bloß um

die Bereitung des Gerbstoffs, so muß man das Verfahren von Pelouze anwenden, welches Laubert vor einigen Jahren zuerst flüchtig angedeutet hatte. Es beruht dasselbe auf der unmittelbaren Behandlung der Galläpfel mit Schwefeläther.

Laubert brachte z. B. zwei Unzen Galläpfelinfusion in vier Unzen Aether und ließ sie 24 Stunden darin. Das filtrirte und zur Trockne abgedampfte Produkt gab Gerbstoff, der noch etwas Gallussäure enthielt.

Behandelte er dieselben Galläpfel wiederholt durch Aether, so erhielt er noch reinern Gerbstoff.

3119. Pelouze wendet den bei Bereitung des Amygdalins gebrauchten Apparat von Robiquet und Boutron an. Es besteht aus einem langen und engen Vorstoß, der auf einer gewöhnlichen Wasserflasche aufgesetzt ist, und sich an seinem obern Ende in einen Pfropf von Krystallglas endigt.

Man bringt zuerst einen Baumwollendocht in die Röhrenmündung des Vorstoßes und darauf fein pulverisirte Galläpfel. Dieses Pulver wird gelinde zusammengedrückt, und wenn es den Vorstoß ungefähr zur Hälfte erfüllt, so gießt man diesen nun mit käuflichen Schwefeläther voll, verschließt dann den Apparat leicht mit dem Stöpsel und läßt ihn ruhig stehen.

Den andern Tag findet man in der Flasche zwei verschiedene Flüssigkeitsschichten; die eine sehr leichte und dünnflüssige Schicht schwimmt oben, während die andere viel dickere, syrupartige gelbe Flüssigkeit auf dem Boden des Gefäßes sich befindet. Man zieht das Pulver noch weiter aus, so lange man bemerkt, daß das Volum der untern Flüssigkeitsschicht noch etwas zunimmt. Hierauf gießt man beide Flüssigkeiten in einen Trichter, dessen untere Oeffnung man mit dem Finger fest zuhält. Nach einigen Minuten, wenn beide Flüssigkeiten sich wieder in zwei verschiedene Schichten getrennt haben, läßt man die schwerere in eine Schale fallen, setzt die andere zur Destillation bei Seite, von der dann der Aether, woraus sie hauptsächlich besteht, wieder abgezo-

gen wird. Man wäscht die dicke Flüssigkeit zu wiederholten Malen mit reinem Schwefeläther aus, und trocknet sie dann auf einem Ofen, oder unter dem Recipienten der Luftpumpe. Es entbinden sich viel Aetherdämpfe und etwas Wasserdampf; die Masse vermehrt ihr Volum beträchtlich, und hinterläßt einen schwammigen, nicht krystallinischen, starkglänzenden Rückstand, der zuweilen farblos, oft aber auch blaßgelb ist. Dieser Rückstand ist der reinste Gerbstoff, den man bis jetzt darstellen konnte; er schmeckt außerordentlich zusammenziehend, aber durchaus nicht mehr bitter.

Die auf dem syrupartigen Gerbstoff schwimmende Flüssigkeit wurde bisher nur sehr wenig untersucht; sie besteht hauptsächlich aus Aether, Wasser, Gallussäure und etwas Gerbstoff, enthält aber außerdem noch einige nicht näher bestimmte Substanzen.

Aus 100 Theilen Galläpfel erhält man durch das oben beschriebene Verfahren 35 bis 40 Th. Gerbstoff. Bei den übrigen Verfahrungsarten können die verschiedenen zur Ausscheidung angewandten Stoffe ihn mehr oder weniger modifiziren, denn der Gerbstoff ist unter allen organischen Substanzen am wenigsten beständig. Schon die Luft verändert ihn während der länger andauernden Behandlung, die oft bei seiner Darstellung unvermeidlich ist. Außerdem kommt der Gerbstoff in den Pflanzen gewöhnlich mit Farbstoffen verbunden vor, welche nur sehr schwierig oder oft selbst durchaus gar nicht vollständig mehr von ihm zu scheiden sind, sobald er einmal aufgelöst worden ist. Das von Pelouze angegebene Verfahren vermeidet diese Uebelstände ganz, denn er wendet weder Säuren noch Alkalien an, und operirt auch auch nicht einmal mit Galläpfelinfusion.

Wendet man statt des wäßrigen Aethers wasserfreien Aether und ausgetrocknete Galläpfel an, so erhält man keinen Gerbstoff. Wenn man dagegen trocknen Gerbstoff mit Aether schüttelt, der über Chlorcalcium destillirt worden, so löst sich eine geringe Menge davon auf und das Uebrige fällt als Pulver zu Boden. Mit wasserhaltigem Aether erhält man nach einigen Augenblicken eine sehr dicke Flüssig-

keit, welche der ganz ähnlich ist, die sich als untere Schicht in der Flasche bei Bereitung des Gerbstoffs bildet.

Der Gerbestoff löst sich also unter allen Substanzen, welche die Galläpfel enthalten, am leichtesten in Wasser auf, und besitzt die größte Verwandtschaft zu dieser Flüssigkeit. Bringt man fein pulverisirte Galläpfel mit wasserhaltigem Aether in Berührung, so bemächtigt sich der Gerbstoff des im Aether enthaltenen Wassers, bildet mit ihm und einer gewissen Menge Aethers einen dicken Syrup, welcher nach und nach aus dem Vorstoß durch die obere Aetherschicht auf den Boden der Flasche sich hinunter senkt. Die Flüssigkeiten sind kaum gefärbt, während, wenn man den Rückstand von den Galläpfeln durch destillirtes Wasser behandelt, man ein rothbraunes Liquidum extrahirt, welches alle Farbstoffe der Galläpfel enthält.

3120. Der Gerbstoff ist farblos, schmeckt äußerst stark adstringirend, riecht nicht, und wird vom Wasser in Menge aufgelöst. Die Auflösung röthet das Lackmus, zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen und bildet mit den meisten Metallauflösungen Niederschläge, welche wirkliche gerbsaure Salze sind. Die Eisenoxydulsalze trüben die Gerbstoffauflösung nicht, dagegen werden die Eisenoxydsalze sehr stark dunkelblau gefällt.

Der Alkohol und Aether lösen den Gerbstoff auf, allein in viel geringerer Menge als das Wasser, und nehmen um so weniger davon auf, als sie sich dem wasserfreien Zustande nähern. Noch hat man den Gerbstoff nicht im krystallisirten Zustand darstellen können, obschon man zu dem Ende eine Menge Auflösungsmittel angewendet hat. Auf Platinblech verbrannt, hinterläßt er keine Spur eines Rückstandes.

Eine konzentrirte Gerbstoffauflösung wird durch Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Arsenikſäure sehr stark gefällt; dagegen geben Oxalsäure, Weinsteinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure und selenige Säure keinen Niederschlag damit; eben so fällt ihn schwefeligsaures Gas nicht.

Salpetersäure mit Gerbstoff erhitzt, zersetzt ihn schnell, liefert viel rothe Dämpfe und krystallisirte Sauerkleesäure.

Die Salze von Cinchonin, Chinin, Brucin, Strychnin, Codein, Narkotin und Morphin bilden mit der Gerbstoffauflösung weiße, in Wasser wenig lösliche Niederschläge, die sich aber in Essigsäure leicht auflösen.

Die Galläpfelinfusion fällt lange nach ihrer Bereitung die Morphinsalze nicht mehr; frisch bereitet aber fällt sie, wie der Gerbstoff, selbst die ganz reinen Morphinsalze.

Es rührt dieß wahrscheinlich von der Gegenwart der Gallussäure her, welche sich nach und nach in der Infusion bildet. Eine kalte Auflösung dieser letzten Säure löst wirklich auch den in den Morphinsalzen, entweder durch Gerbstoff oder selbst durch Galläpfelinfusion erzeugten Niederschlag wieder auf.

Gießt man Gerbstoff in eine starke Leimauflösung, so erhält man einen weißen, trüben Niederschlag, der sich besonders beim Erwärmen in der überstehenden Flüssigkeit wieder auflöst. Herrscht dagegen der Gerbstoff vor, so vereinigt sich der Niederschlag, statt aufgelöst zu werden, beim Erwärmen zu einer grauen sehr elastischen membranähnlichen Masse.

In beiden Fällen färbt jedoch die abfiltrirte Flüssigkeit die Eisenoxydsalze stark blau.

Die Unlöslichkeit der aus Gerbstoff und Leim bestehenden Verbindung führte zu der Vermuthung, daß dieß ein Mittel sey, sich von der Reinheit des Gerbstoffs und der Abwesenheit oder Gegenwart Gallussäure in diesem nähern Bestandtheile der Pflanzen Gewißheit zu verschaffen; allein diese Unlöslichkeit, wenn auch nicht im Wasser, doch in vielen Reagentien, welche sie in Auflösung halten kann, ist nicht hinreichend, wie wir sehen werden. Pelouze bediente sich eines andern Mittels, welches vollkommen gelang, und das darin besteht, den Gerbstoff, der geprüft werden soll, einige Stunden lang mit einer durch Kalk enthaarten Haut, so wie sie beim Gerben in die Lohgrube gebracht wird, in Berührung zu lassen. Man rührt von Zeit zu Zeit um, und filtrirt dann die Flüssigkeit. Ist der Gerbstoff rein, so wird er von der Haut gänzlich absorbirt, und das rückständige Wasser färbt die Eisensalze nicht mehr; es ist ganz geschmacklos und hinterläßt beim Abdampfen keinen Rückstand. Enthielte der Gerbstoff die geringste Spur von Gallussäure, so färbt die Flüssigkeit die Eisensalze noch merklich blau.

Die gallertartige frischgefällte Thonerde, welche man mit einer Gerbstoffauflösung schüttelt, absorbirt diesen schnell und bildet mit ihm eine unlösliche Verbindung, denn die Flüssigkeit färbt dann die Eisensalze nicht mehr blau. Auf gleiche Weise verhält sich die Gallussäure.

Erhitzt man den Gerbstoff bis zur Temperatur des kochenden Oels, so bildet er nur Wasser, Kohlensäure und einen starken Rückstand von Metagallussäure; also dieselben Produkte, welche auch die Gallussäure liefert. Bei dem Gerbstoff läßt sich übrigens die Bildung einer sehr bedeutenden Menge Metagallussäure nicht verhindern, wenn man auch die Temperatur äußerst sorgfältig auf immer gleichem Punkte zu erhalten sucht, und zwar so niedrig als es diese Reaction nur erlaubt.

Nach früheren Versuchen von Berzelius und den neuesten Untersuchungen von Pelouze besteht der reinste Gerbstoff aus:

36 At.	Kohlenstoff	1377,36	oder 51,40
16 At.	Wasserstoff	100,00	3,51
12 At.	Sauerstoff	1200,00	45,09
	Gerbsäure	2677,36	100,00

Der Gerbstoff findet eine äußerst wichtige Anwendung. Er bildet die Basis der Lohgerberei, wozu man gemahlene Eichenrinde, Sumach, und zuweilen auch Fichten- und Tannenrinde für schlechtere Ledersorten in den nördlichen Ländern anwendet, weil diese Stoffe sämmtlich Gerbstoff enthalten. Auch zum Schwarzfärben, so wie zur Tintenbereitung werden verschiedene gerbstoffhaltige Substanzen gebraucht.

3121. Der Gerbstoff ist ferner ein zusammenziehendes oder adstringirendes stärkendes Arzneimittel, welches man nicht allein innerlich, sondern auch äußerlich anwendet. Er ist ein Hauptbestandtheil vieler Arzneistoffe, deren Wirksamkeit er hauptsächlich bedingt. Einige Aerzte glauben sogar, daß er auch als Bestandtheil der Chinarinde eine kräftige Wirkung bei deren Anwendung äußere.

Seit einigen Jahren macht man auch Anwendung vom Gerbstoff zur Verbesserung weißer, natürlicher oder mousſirender Weine, welche zuweilen einer eigenthümlichen Krankheit unterworfen ſind. Dieſe wird durch eine Subſtanz veranlaßt, welche man Gliadin genannt hat, und die aus dem Gluten oder einem ähnlichen Stoff entſteht, der in den Trauben vorkommt. Dieſe Subſtanz erregt im Zucker eine Gährung, die ihn in eine zähe klebrige oder ſchleimige Flüſſigkeit verwandelt. Der alſo veränderte Zucker verdickt die Weine, ſo daß ſie wie Oel Fäden ziehen, und dann ſagt man, der Wein hat Schmeer oder iſt fett.

Zuweilen ſcheidet die Kohlenſäure, welche ſich im Innern der gliadinhaltigen Flüſſigkeit bildet, dieſes vom Auflöſungsmittel ab, und dann ſchwimmt es darin herum, und läßt ſich nur ſchwierig davon trennen. Dieſe Weine ſind dann milchig und ſchwer.

Der Gerbſtoff bildet mit dem Gliadin eine unlösliche Verbindung, die ſich leicht abſetzt, und ſeine Anweſenheit verhindert oder verzögert wenigſtens dieſe klebrige Gährung und verbeſſert oder klärt die trüben Weine. Der nach Pelouze's Verfahren dargeſtellte Gerbſtoff eignet ſich ſehr gut zu dieſem Zwecke. Zehen bis zwanzig Körner dieſes Gerbſtoffs reichen für eine Bouteille Wein vollkommen hin, um ihm, wenn er ſchwer oder fett geworden iſt, ſein natürliches Anſehen wieder zu geben. Fürchtet man, das der Wein dieſe üble Beſchaffenheit annehmen könnte, ſo läßt ſich das Entſtehen derſelben auch durch Hinzuthun einer gerbſtoffhaltigen Subſtanz verhindern; man bringt dann ſchon in das Faß z. B. einige Unzen Galläpfel. Die rothen Weine erfordern keine ſolche Vorſichtsmaaßregeln, denn ſie ſind dieſen Krankheiten nicht unterworfen.

3122. Gerbſaure Salze oder Tannate (Tannates). Die aus den Galläpfeln ausgeſchiedene Gerbſäure bildet Salze, welche im Allgemeinen im Waſſer nur wenig löslich ſind; manche davon ſind aber vollkommen unlöslich. Sie ſind farblos, wenn ſie ein weißes Oxyd zur Baſis haben, gefärbt aber, wenn ihre Baſis ein farbiges Oxyd iſt.

Der reine Gerbstoff so wie die Galläpfelinfusion werden häufig als Reagens angewendet. Die Salzauflösungen, welche man durch dieses Reagens prüfen will, dürfen nicht sauer seyn, denn ein Säureüberschuß würde die Bildung des Niederschlags entweder verhindern, oder seine Farbe verändern, die in manchen Fällen, wie z. B. bei den Eisen- und Titansalzen so charakteristisch sind, daß man sie unmittelbar daran erkennt. Enthält das zu prüfende Salz eine Mineralsäure, so erhält man den Niederschlag viel schwieriger, als wenn ein essigsaures oder überhaupt ein Salz mit einer organischen Säure angewendet wird.

Aus diesem Grunde ist die Anwendung des Gerbstoffs oder der Galläpfelinfusion als Reagens ziemlich beschränkt. Unter günstigen Umständen ist die Farbe der mit diesen Reagentien erzeugten Niederschläge wie folgt:

Farben der Niederschläge, welche durch Gallusaufguß in folgenden Salzauflösungen gebildet werden.

Manganoxydulsalze . . .	keinen Niederschlag
Eisenoxydul- . . .	desgleichen
Eisenoxyd-	schwarzblau
Zinn-	gelblich
Zink-	keinen Niederschlag
Cadmium-	desgl.
Nickel-	gelblichgrün
Kobalt-	gelblichweiß
Cererium-	gelblich
Kupferoxyd-	grau
Titanoxyd-	blutroth
Telluroxyd-	isabellgelb
Antimonoxyd- . . .	weiß
Chromoxyd- . . .	braun
Tantal-	orange
Molybdän-	braun
Blei-	weiß
Uran-	braunroth
Wismuth-	orange
Silber-	schmutzig gelb

Platin	dunkelgrün
Gold	braun
Osmium	bläulich-purpur.

Iſt die Gerbſäure durch eine Baſis geſättigt, ſo muß eine Säure zugeſetzt werden, wenn ſie die Gallerte fällen ſoll.

Gerbſaures Kali. Der reine Gerbſtoff bildet mit Kali eine in Waſſer wenig lösliche Verbindung, die auch in Weingeiſt kaum löslich iſt. Miſcht man wenig verdünnte Auflöſung von Gerbſtoff mit kohlenſaurem oder doppeltkohlenſaurem Kali, ſo erhält man Niederſchläge. Dieſes Salz erſcheint im hydratiſchen Zuſtand als gallertartige weiße Maſſe. Trocken ſieht es erdig aus; es ſchmeckt rein adſtringirend, und reagirt nicht alkaliſch auf Pflanzenfarben. Es exiſtirt auch ein baſiſches Salz mit Alkaliüberſchuß, aber kein ſaures.

Der Gerbſtoff der Chinarinde bildet mit Kali ein Salz, welches ſich noch ſchneller als der freie Gerbſtoff zerſetzt, indem es Sauerſtoff anzieht und ſich roth färbt.

Der aus Katechu oder Gummi Kino dargeſtellte Gerbſtoff wird durch kohlenſaures Kali als Kalitannat gefällt.

Gerbſaures Natron. Dieſes Salz iſt im neutralen Zuſtand löslicher als das Kaliſalz, und das baſiſche Salz iſt noch löslicher als das neutrale. Das baſiſche Natrontannat reagirt ſchwach alkaliſch, und liefert bei freiwilliger Verdunſtung gelbe kryſtalliniſche Blättchen.

Gerbſaurer Baryt. Das neutrale Salz iſt im Waſſer ziemlich wenig löslich, und zwar beſonders im kalten. Leichter löſt es ſich in Eſſigſäure oder in überſchüſſiger Gerbſäure auf. Der Strontian verhält ſich gegen die Gerbſäure wie der Baryt.

Gerbſaurer Kalk. Das baſiſche Salz iſt unlöslich; das Neutralſalz löſt ſich dagegen in viel Waſſer auf, und ſelbſt in ſchwachem Weingeiſt.

Gerbſaures Blei. Man erhält es rein, indem man ſalpeterſaures oder eſſigſaures Blei in eine Gerbſtoffauflöſung gießt, welche im Ueberſchuß vorhanden ſeyn muß.

Betrachtet man den ſich bildenden weißen Niederſchlag als ein Neutralſalz, was ſehr wahrſcheinlich iſt, ſo führt deſſen Analyſe zu der oben bereits für die Zuſammenſetzung des Gerbſtoffs angenommenen Formel; dieſes Bleiſalz beſteht aus $PbO,C^{36}H^{16}O^{12}$.

Gerbſaures Eiſenoxyd. Die Formel dieſes Salzes wird durch $F^2O^3\ (C^{36}H^{16}O^{12})^3$ ausdrückt. Dieſe Zuſammenſetzung iſt merkwürdig, weil ſie zeigt, daß der Gerbſtoff ſich verhält wie die beſtimmt charakteriſirten Säuren, ſich gleich ihnen mit verſchiedenen Oxyden verbindet, und denſelben Sättigungsgeſetzen unterworfen iſt.

Das ſaure gerbſaure Eiſen bildet eigentlich die Baſis der Dinte; denn außer, daß nur ſehr wenig Gallusſäure in friſchbereiteten Galläpfelinfuſionen iſt, ſo zerſetzt ſich auch das gallusſaure Eiſen beim Kochen ſchnell.

Gerbſaures Antimonoxyd. Der durch Fällen des Brechweinſteins erhaltene Niederſchlag von gerbſaurem Antimonoxyd iſt ein weißer gallertartiger Niederſchlag, der äuſſerſt unlöslich iſt. Er iſt ganz ähnlich wie das gerbſaure Eiſen zuſammengeſetzt und ſeine Formel iſt $Sb^2O^3\ (C^{36}H^{16}O^{12})^3$.

Gallusſäure.

Scheele opusc. II, 224. Deyeux, Journ. de Ph. XLII, 401. Richter, deſſen neuere Gegenſt. d. Ch. I, 62. II, 67. Trommsdorff, deſſen J. d. Pharm. VIII, 1, 105. und deſſen neues Journ. d. Pharm. II, 1, 142. Davy, Gehlen n. allgem. J. f. Ch. I, 567. Bouillon-Lagrange, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. III, 623. Wuttig, Gehlen n. allg. J. f. Ch. VI, 194. Dörffurt, Berthollet, Prouſt, Fernandez und Bouillon-Legrange ebendaſ. VI, 220. Pfaff, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. V, 327. Sertürner, Schweigg. J. IV, 410. Berzelius Ann. de Ch. XCIV, 303. Braconnot, Trommsdorff n. J. d. Pharm. III, 2, 393. Chevreul, Encyclop. meth. VI, 230. u. Poggend. Ann. XVII, 177. Funke, Brandes Archiv XXVI, 217. Boullay, J. de Pharm. 1830. Avril 176. Avequin, ebendaſ. 1831, Août, 432. Döbereiner, Schweigg. J. LXI, 380. Günther, Buchner Repert. XLI, 88. Martius, pharmaz. Centr. Bl. II, 324. Pelouze, Erdmann u. Schw. Seidel. J. II, 309. Liebig, ebendaſ. II, 321.

3123. Die Gallusſäure kommt faſt ſtets in Begleitung mit dem Gerbſtoff in den meiſten Rinden und adſtringirenden Extracten, beſonders aber in den Galläpfeln vor. Obgleich man nun bisher immer dieſe Behauptung aufgeſtellt hatte, ſo iſt man jetzt doch gewiß, daß dieſe Pflanzenſubſtanzen urſprünglich keine Spur davon enthalten. Man erhält nur eine bedeutende Menge aus geſtoßenen Galläpfeln oder aus deren Infuſion, wenn man den darin enthaltenen Gerbſtoff, durch die langſame Einwirkung der Luft und des Waſſers verändert. Auf dieſe Weiſe kann man aus den Galläpfeln bis ein Fünftel ihres Gewichtes kryſtalliſirte Gallusſäure gewinnen.

Um die Gallusſäure leicht zu bereiten, ſtellt man angefeuchtetes Galluspulver einen Monat lang in eine Temperatur von 20—25° und hält daſſelb immer feucht. Das Pulver bläht ſich auf und überzieht ſich mit Schimmel. Die Flüſſigkeit wird dann ausgepreßt; ſie enthält viel braunen Farbſtoff und dagegen nur wenig Gallusſäure aufgelöſt. Letztere erhält man, indem man den Rückſtand mit Waſſer auskocht, wobei ſich die Säure auflöſt. Die kryſtalliſirte Gallusſäure, welche man aus der ſiltrirten und erkalteten Flüſſigkeit erhalten hat, braucht bloß mit thieriſcher Kohle gereinigt zu werden, indem man ſie in der 5—6fachen Menge Waſſers auflöſt, und $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes Thierkohle zufügt; es ſchießt beim Erkalten aus der Auflöſung die Gallusſäure in farbloſen Kryſtallen an. Nach Pelouze beſteht dieſelbe aus:

14 At. Kohlenſtoff	535,64	oder	49,89	100
6 At. Waſſerſtoff	37,50		3,49	
5 At. Sauerſtoff	500,00		46,62	
1 At. trockne Gallusſäure	1073,14		90,55	100
2 At. Waſſer	112,50		9,45	
1 At. kryſtall. Säure	1185,64			

Pelouze äußert folgende Meinung über die Theorie ihrer Darſtellung. Ueberläßt man eine ſehr verdünnte wäßrige Auflöſung von Gerbſtoff der Einwirkung der atmoſphäriſchen Luft, ſo verliert ſie ihre Durchſichtigkeit und läßt einen blaß-

grau gefärbten kryſtalliniſchen Niederſchlag fallen, der größtentheils aus Gallusſäure beſteht. Dieſe läßt ſich ſehr leicht reinigen, wenn man die kochende Auflöſung mit etwas Thierkohle behandelt.

Macht man den Verſuch in einer graduirten Glasröhre und bringt Sauerſtoffgas damit in Berührung, ſo wird dieſes langſam abſorbirt, und durch ein gleiches Volum Kohlenſäure erſetzt. Nach einigen Wochen findet man in der Flüſſigkeit eine Menge kryſtalliniſcher farbloſer Nadeln von Gallusſäure. Iſt aber kein Sauerſtoff mit der Auflöſung in Kontact, ſo zeigt ſich dieſe Veränderung nicht, und ſie kann beliebig lang unverändert aufbewahrt werden. Es geht daraus klar hervor, daß der Sauerſtoff bei Bildung der Gallusſäure eine Hauptrolle ſpielt.

Anderer Seits weiß man, daß die Galläpfel dem Waſſer ungefähr 50 Proz. auflösliche Subſtanz abtreten, von denen 40 Prozente Gerbſtoff ſind, und nach Richter nur 3½ Proz. Gallusſäure enthalten. Demungeachtet aber kann dieſe Auflöſung leicht 10 Proz. Gallusſäure geben, wenn man ſie ſelbſt der freiwilligen Zerſetzung überläßt. Man muß deshalb annehmen, daß der größere Theil der daraus gewonnenen Gallusſäure vorher nicht exiſtirt, und nothwendig aus dem Gerbſtoff unter Mitwirkung der Luft und des Waſſers ſich erſt bilden muß.

Die kryſtalliſirte Gallusſäure enthält, wie oben erwähnt worden, zwei Atome Waſſer, allein bei 20° verliert ſie dieſelben und zerfällt gleich einem verwitterten Salze. Die reine von Gerbſtoff ganz befreite Gallusſäure trübt die Gallerte nicht. Sie kryſtalliſirt in langen ſeidenartigen Nadeln, ſchmeckt ſäuerlich und ſtyptiſch, und löſt ſich nach Braconnot in 100 Th. kalten Waſſers auf. In Alkohol löſt ſie ſich leichter auf; auch in Aether, aber in geringer Menge.

Mit Eiſenoxydauflöſung giebt ſie einen dunkelblauen Niederſchlag, der leichter auflöslich iſt als das gerbſaure Eiſenoxyd. Dieſer Niederſchlag löſt ſich langſam in der kalten Flüſſigkeit auf, in welcher er ſich gebildet hat. Nach einigen Tagen entfärbt ſich dieſe beinahe vollſtändig wieder; die Schwefelſäure entzieht nach und nach der Gallusſäure

das meiſte Eiſenoxyd, und die freigewordene Säure kryſtalliſirt dann aus der Auflöſung, welche nun Eiſenoxydul enthält, das durch die Zerſetzung eines Antheils Gallusſäure aus dem Oxyd erzeugt worden. Daſſelbe findet in wenigen Minuten ſtatt, wenn man die Flüſſigkeit kochen läßt, und in dieſem Fall entbindet ſich dann Kohlenſäure. Auch der Gerbſtoff zeigt eine ähnliche Reaction.

Die Gallusſäure trübt die Auflöſungen der Salze von Pflanzenalkalien nicht; ſie bildet mit Baryt- Strontian- und Kalkwaſſer weiße Niederſchläge, die ſich in einem Säureüberſchuß wieder auflöſen, und in glänzenden, luftbeſtändigen Nadeln kryſtalliſiren. Dieſe Salze nehmen, wie Chevreul beobachtet hat, ſehr verſchiedene Farben an, und zwar vom Grün bis zu Dunkelroth; ſie zerſetzen ſich aber bald, wenn man ſie der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und eines mehr oder minder großen Ueberſchuſſes von Baſis ausſetzt.

Das Kali, Natron und Ammoniak bilden mit Gallusſäure ſehr lösliche Salze, welche vollkommen farblos ſind, ſo lange man ſie gegen die Einwirkung des Sauerſtoffs verwahrt; ſie färben ſich aber ſehr dunkelbraun, wenn man ſie mit dieſem Gaſe zuſammenbringt, von welchem ſie eine ſehr merkliche Menge abſorbiren.

Gießt man eſſigſaures oder ſalpeterſaures Blei in eine Auflöſung von Gallusſäure, ſo erhält man einen weißen Niederſchlag, der ſeine Farbe an der Luft nicht verändert.

Die im Waſſer aufgelöſte Gallusſäure zerſetzt ſich, wenn man ſie in offenen Gefäßen ſtehen läßt. Es erzeugt ſich Schimmel und eine ſchwarze Subſtanz, welche Döbereiner für Ulmin hält. Dieſe Veränderung findet in hermetiſch verſchloſſenen Gefäßen nicht ſtatt.

Die Wärme äußert eine höchſt merkwürdige Wirkung auf die Gallusſäure, und zwar nicht allein in Beziehung auf die Natur der Produkte, ſondern auch hinſichtlich der ganz verſchiedenen Reſultate, welche ein Unterſchied von einigen Graden ſchon hervorruft. Dieſe wichtige Beobachtung verdanken wir Pelouze.

Bringt man trockne Gallusſäure in eine Glasretorte, deren Hals ſtark geneigt iſt, und die in einem Oelbad ſich befindet, deſſen Temperatur man auf 210 — 215° erhält, ſo entwickelt ſich bald eine beträchtliche Menge reiner Kohlenſäure, während ſich zugleich im obern Theil der Retorte glänzend weiße Kryſtallblättchen anſetzen. Es bildet ſich weder eine Spur von Waſſer noch von brenzlichen Stoffen eben ſo bleibt auch kein Rückſtand in der Retorte.

Erhitzt man die Retorte ſtatt auf 215°, ſo ſchnell als möglich auf 240 oder 250°, oder noch beſſer, man läßt das Oelbad kochen, ſo bildet ſich zwar auch noch reine Kohlenſäure, aber ſtatt der ſublimirten Kryſtalle erſcheint Waſſer, welches längs der Retortenwände herabrinnt, und am Boden findet man eine beträchtliche Menge einer ſchwarzen, glänzenden unlöslichen Maſſe, die ganz geſchmacklos iſt, und beim erſten Anblick für Kohle gehalten werden kann. Es iſt dieß aber eine eigentliche Säure, welche Pelouze Metagallusſäure nennt.

Die bei 125° ſublimirte weiße Subſtanz iſt reine Brenzgallusſäure, deren Formel durch $C^{12}H^6O^3$ ausgedrückt wird, während die Metagallusſäure die Formel $C^{12}H^4O^2$ hat.

Erhitzt man alſo die Gallusſäure auf 215°, ſo verwandelt ſie ſich ganz in reine Kohlenſäure und Brenzgallusſäure; ſetzt man ſie aber der Temperatur des kochenden Oels aus, ſo entſteht aus ihr Waſſer, Kohlenſäure und Metagallusſäure.

Die Umwandlungen laſſen ſich durch die beiden folgenden Gleichungen ausdrücken:

1. bei 215°, $C^{14}H^6O^5 = C^2O^2 + C^{12}H^6O^3$
2. „ 250, $C^{15}H^6O^5 = C^2O^2 + H^2O + C^{12}H^4O^2$

Ellagſäure (Acide ellagique).

Braconnot, Trommsdorff n. J. d. Pharm. III, 2, 400. Chevreul Encyclopedie meth. VI, 230. Pelouze, Erdmann Schw. Seidel J. I, 278.

3124. Braconnot bildete dieſen Namen aus dem verkehrt geleſenen franzöſiſchen Worte Galle (Galläpfel) und gab denſelben einer Subſtanz, welche ſich mit der kryſtalli-

sirten Gallusſäure zugleich aus einer lange der Luft ausgeſetzten Galläpfelinfuſion abſetzt. Man ſcheidet ſie von der Gallusſäure durch kochendes Waſſer, welches dieſe auflöſt. Behandelt man den Rückſtand mit einem geringen Ueberſchuß von Kali, welches in ſehr verdünnter Auflöſung angewendet wird, ſo löſt ſich die Ellagſäure darin auf. Setzt man hierauf die Flüſſigkeit der Luft aus, ſo entzieht die Kohlenſäure der Ellagſäure einen Theil Kali, und es entſteht ein unlösliches ellagſaures Salz, welches ſich in perlmutterglänzenden Schüppchen zu Boden ſetzt. Man wäſcht und behandelt es hierauf mit ſehr verdünnter Salzſäure, um die Ellagſäure daraus abzuſcheiden. Dieſe fällt dann als ein gelblich weißes, geſchmackloſes und faſt unlösliches Pulver nieder, welches das Lackmus kaum röthet. Die Ellagſäure kann die kohlenſäuren Alkalien ſelbſt bei 100° Wärme nicht zerſetzen; ſie erzeugt jedoch Wärme bei ihrer Vereinigung mit Kali und ſättigt dieſe Baſis vollkommen.

Nur mit überſchüſſigem Kali oder Natron bildet ſie lösliche Salze; ſelbſt das Ammoniak giebt, wenn gleich im Ueberſchuß angewendet, ein unlösliches Salz damit.

Bei der Deſtillation giebt dieſe Säure durchſichtige nadelförmige Kryſtalle von graulich gelber Farbe, welche noch nicht genau genug unterſucht worden ſind, obgleich ſie es verdienten. Sie löſen ſich in Waſſer, Alkohol und Aether nicht auf, dagegen aber ganz unverändert in Kali und konzentrirter Schwefelſäure.

Erhitzt man die Ellagſäure über einem Lichte, ſo verbrennt ſie ohne Flamme mit hellem Funkeln. Die Salpeterſäure zerſtört ſie ſchon bei Händewärme und löſt ſie zu einer Flüſſigkeit auf, die nach und nach blutroth wird. In der Siedhitze verwandelt ſie dieſelbe zuletzt in Oxalſäure.

Nach Pelouze würde die Ellagſäure im waſſerfreien Zuſtand die Formel $C^{14}H^4O^4$ haben. Nimmt man dieſe Formel an, ſo würde die kryſtalliſirte Ellagſäure aus $C^{14}H^4O^4+H^2O$ beſtehen. Es wäre dieſe Säure von der Gallusſäure alſo nur dadurch verſchieden, daß ſie ein Atom Waſſer weniger enthielte. Bei 120° verliert die kryſtalliſirte Säure ihr Waſſer.

Brenzgallusſäure oder Pyrogallusſäure. (Acide pyrogallique).

Deyeux, Journ. de Ph. XLII, 416. Braconnot, Ann. de Ch. et Ph. XLVI, 206. Düflos, Schweigg. J. LXII, 458. Pelouze, Erdmann und Schw. Seidel J. I, 269.

3125. Braconnot und Pelouze haben dieſe durch Einwirkung der Hitze auf Gallusſäure entſtehende Säure in der letzten Zeit näher unterſucht. Die zu ihrer Erzeugung erforderliche Temperatur iſt 210 bis 220°; überſchreitet man dieſelbe und erhitzt die Gallusſäure bis 240 oder 250°, ſo erhält man nicht die geringſte Spur von Brenzgallusſäure, indem ſie dann durch Metagallusſäure erſetzt wird. Die Bereitung deſſelben erfordert viel Vorſicht. Am beſten geſchieht ſie immer in einem Oelbad, in das man eine zur Hälfte mit Gallusſäure angefüllte Retorte ſetzt, nebſt einem Thermometer, welches die Temperatur des Oelbades beſtändig anzeigt.

Deyeux entdeckte die Pyrogallusſäure als er Galläpfel der Deſtillation unterwarf. Dieſe geben viel Kohlenſäure, ein flüſſiges Oel, Theer und ein ſaures Waſſer. Filtrirt man die rein dekantirte Flüſſigkeit und überläßt ſie der freiwilligen Verdunſtung, ſo liefert ſie eine Menge Kryſtalle von Brenzgallusſäure.

Die durch Sublimation erhaltene Brenzgallusſäure ſtellt ſich in weißen glänzenden Kryſtallen dar, die kein Waſſer enthalten. Ihr Geſchmack iſt kühlend und bitter; ſie röthet ſchwach die Lackmustinctur. Bei 13° löſen 2½ Th. Waſſer, 1 Th. Brenzgallusſäure auf. Im Alkohol und Aether iſt ſie ebenfalls auflöslich.

Die aufgelöſte Säure färbt ſich allmählig an der Luft und zerſetzt ſich in wenigen Tagen gänzlich, indem ſie ſich in ein braunes, dem Ulmin ganz ähnliches Pulver verwandelt.

Erhitzt man Brenzgallusſäure gelinde mit Schwefelſäure, ſo findet weder eine Färbung noch Zerſetzung ſtatt; bei ſtärkerer Hitze aber reagiren beide Säuren aufeinander. Es entbindet ſich ſchwefliche Säure und das Gemenge färbt ſich braun.

Bei 115° ſchmilzt dieſe Säure und 210° kocht ſie; ihr Dampf iſt farblos und etwas ſauer ſtechend. Bei 250° ſchwärzt ſie ſich ſtark, entbindet Waſſer, und liefert zuletzt einen bedeutenden Rückſtand von Metagallusſäure.

Kali, Natron und Ammoniak bilden mit der Brenzgallusſäure Salze, welche im Waſſer ſehr löslich ſind. Das Kaliſalz kryſtalliſirt in rhomboidalen Tafeln, welche ganz weiß ſind.

Die Brenzgallusſäure trübt das Baryt- und Strontianwaſſer nicht und färbt ſich nur unter Einwirkung löslicher Oxyde, wenn man Sauerſtoff damit in Berührung bringt.

Nach Braconnot wird das ſchwefelſaure Eiſenoxyd, ſowohl in der Kälte als in der Wärme, augenblicklich in Oxydulſalz verwandelt, wenn man es in eine Auflöſung von Brenzgallusſäure gießt. Die Flüſſigkeit färbt ſich ſehr ſchön braunroth, ohne nur eine Spur eines Niederſchlages abzuſetzen. Es bildet ſich auch keine Kohlenſäure, wie dieß beim Gerbſtoff und der Gallusſäure der Fall iſt.

Nimmt man ſtatt freier Säure ein brenzgallusſaures Salz oder Eiſenoxydhydrat, ſo erhält man eine Flüſſigkeit, und einen dunkelblauen Niederſchlag. Das ſchwefelſaure Eiſenoxydul giebt dagegen mit der Brenzgallusſäure eine ſchwarzblaue Flüſſigkeit.

Beim Schmelzen verliert die kryſtalliſirte Brenzgallusſäure nicht an Gewicht. Diejenigen Kryſtalle, welche man durch langſame Deſtillation des Gerbſtoffs erhält, ſind eben ſo zuſammengeſetzt, und beſitzen dieſelben Eigenſchaften, wie diejenigen, welche man durch Sublimation der Gallusſäure erhält. Es beſteht dieſe Säure nämlich aus:

C^{12}	=	458,628	57,61
H^6	=	37,438	4,70
O^5	=	300,000	37,69
1 At. Brenzgallusſäure	=	796,066	100,00

Dieſe Miſchung, welche Pelouze durch ſeine Analyſe beſtätigte, wurde zuerſt von Berzelius für die eigentliche Gallusſäure aufgeſtellt, weil man früher glaubte, die Gallusſäure könne ſich unverändert ſublimiren.

Metagallussäure. (Acide métagallique.)

Pelouze, Erdmann und Schweigg. Seidel J. I, 269.

3126. Man bereitet diese Säure, indem man den Gerbstoff oder die Gallussäure bis auf 250° erhitzt. Sie bleibt dann im Destillirgefäß in Form einer schwarzen stark glänzenden Masse zurück, die ganz geschmacklos und im Wasser vollkommen unlöslich ist. Das Kali, Natron und Ammoniak, so wie die Beryllerde lösen sie leicht auf. Gießt man eine Säure zu diesen Auflösungen, so fällt sie in schwarzen Flocken nieder, welche genau so zusammengesetzt sind, wie die auf trocknem Wege erhaltene Säure.

Das metagallussaure Kali, welches durch Kochen einer Kaliauflösung mit überschüssiger gallertförmiger Metallgallussäure bereitet worden, reagirt auf die Pflanzenfarben. Es bildet schwarze Niederschläge mit den Blei-, Eisen-, Kupfer-, Magnesia-, Zink-, Silber-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalzen.

Die Metagallussäure treibt die Kohlensäure aus dem Natron- und Kalicarbonat; dagegen wirkt sie nicht auf den kohlensauren Baryt und selbst nicht auf das Barytwasser, wahrscheinlich wegen der großen Unlöslichkeit, theils des Barytes selbst, theils des metagallussauren Baryts.

Es wird die Mischung dieser Säure ausgedrückt durch die Formel:

C^{28}	=	917,25	73,10	100,0
H^6	=	37,43	2,98	
O^5	=	300,00	23,92	
1 At. trockne Metagallussäure	=	1254,69	91,77	100,0
$H'O$	=	112,50	8,23	
1 At. wasserhalt. Metagallussäure	=	1367,19		

Chinasäure.

Syn. Acidum cinchonicum. Franz. Acide quinique.

Vauquelin, Ann. de Chim. LIX, 162. Schröder, Berl. Jahrb. der Pharm. 1808, 133. Berzelius, Scherer Ann. I, 436.

Pelletier u. Caventou Schweigg. J. XXXII, 531. Henry u. Plisson Schw. Seid. J. LXI, 79. Liebig, Poggend. Ann. XXI, 35. Baup, Ann. de Ch. et Ph. LI, 56.

3127. Die Chinasäure wurde zuerst durch Hofmann und Deschamps in der China in Verbindung mit Kalk entdeckt, dann von Vauquelin und später von vielen andern Chemikern näher untersucht. Berzelius glaubt, sie im Fichtensplinte gefunden zu haben und hält es für wahrscheinlich, daß diese Säure ein Bestandtheil des Splintes aller Bäume sey.

Nach Liebig würde diese Säure bestehen aus:

30 At. Kohlenstoff .	1156,56	46,23
24 At. Wasserstoff . .	149,75	5,98
12 At. Sauerstoff . .	1200,00	47,89
	2306,31	100,00

Baup aber, dessen analytische Resultate wir annehmen, giebt die Zusammensetzung der Chinasäure folgendermassen an:

30 At. Kohlenstoff . .	1125,00	50,0
20 At. Wasserstoff . .	125,00	5,6
10 At. Sauerstoff . .	1000,00	44,4
	2250,00	100,0

Nach letzterem Chemiker sind die Chinasäurekrystalle ein Hydrat, und enthalten 4,7 Proz. oder 2 Atome Wasser; diese würden dann bestehen aus:

30 At. Kohlenstoff . .	47,6
22 At. Wasserstoff . .	5,8
11 At. Sauerstoff . .	46,6
	100,0

Die Chinasäure bildet farblose durchsichtige Krystalle, die in trockner Luft sich nicht verändern. Sie schmeckt durchaus nicht bitter, aber sehr sauer, jedoch schwächer als die Weinsteinsäure. Ihr spec. Gew. ist 1,637. Sie löst sich in 2½ Theilen Wasser von 9° auf, und ist auch im Alkohol auflöslich. Wird sie in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so schmilzt

sie, zersetzt sich und bildet eine eigenthümliche Säure, welche Brenzchinasäure genannt wurde. Sie riecht nach angebranntem Zucker, ganz ähnlich wie Weinsteinsäure, welche auf glühende Kohle geworfen wird.

Die Schwefelsäure löst die krystallisirte Chinasäure mit grüner Farbe auf und verkohlt sie beim Erhitzen. Wird die Chinasäure mit etwas Salpetersäure erhitzt, so liefert sie eine krystallinische der Chinasäure sehr ähnliche Substanz. Läßt man eine größere Menge Salpetersäure darauf einwirken, so wird sie in Sauerkleesäure verwandelt.

Die Chinasäure wird weder durch alkalische Auflösungen noch durch neutrales, essigsaures Blei gefällt. Dagegen liefert sie mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag von basisch chinasaurem Blei.

Man scheidet die Chinasäure gewöhnlich aus chinasaurem Kalk, indem man dieses Salz durch Sauerkleesäure oder durch Schwefelsäure zersetzt, welche man in hinreichender Menge zugiebt. Zuweilen wendet man auch ein anderes Verfahren an: man mengt nämlich Auflösungen von chinasaurem Kalk und basisch essigsaurem Blei mit einander, filtrirt, und süßt den erhaltenen Niederschlag von basisch chinasaurem Blei aus, und zersetzt ihn durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas.

Hat man die Chinasäure abgeschieden, so dampft man die Auflösung bei gelinder Wärme so lange ab, bis sie Syrupkonsistenz annimmt. Man läßt sie dann bei warmer Temperatur an offener Luft stehen, oder beendigt das Abdunsten in einer trocknen Kammer. Wenn man etwas große Krystalle erhalten will, so muß man durchaus vermeiden, daß die Auflösung beim Abdampfen stößt. Die Chinasäure krystallisirt aus wäßrigen Auflösungen schwierig, minder leicht aber noch aus einer weingeistigen Flüssigkeit.

3128. In den neutralen chinasauren Salzen enthält nach Baup die Säure 10 Theile Sauerstoff, während die Basis nur 1 Theil enthält. Diese Salze sind im Wasser löslich, aber lösen sich nicht in wasserfreiem Alkohol auf. Im Feuer erleiden sie eine ähnliche Zersetzung wie die weinsteinsauren Salze. Man kennt keine sauren Chinate mit beson-

ders charakteristischen Eigenschaften; dagegen existiren basische Salze dieser Art.

Chinasaures Kali. Dampft man eine Auflösung desselben ab, so erhält man nur eine nicht krystallisirende zerfließliche Masse.

Chinasaures Natron. Dieses Salz krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in sechsseitigen Säulen, die in der Luft sich verändern, in der Hälfte ihres Gewichtes Wasser sich auflösen und nach Baup 8 Atome Wasser enthalten.

Chinasaurer Baryt. Man erhält ihn sehr leicht, wenn man die Chinasäure durch kohlensauren Baryt sättigt. Er enthält 12 Atome Wasser nach Baup, verwittert an der Luft nicht, und löst sich im Wasser in ziemlicher Menge auf.

Chinasaurer Strontian. Der chinasaure Strontian scheint mit dem Kalksalz isomorph zu seyn und enthält, wie dieses, 12 Atome Wasser. Er löst sich in der doppelten Gewichtsmenge Wasser von 12° C. auf, braucht aber zur Auflösung viel weniger kochendes Wasser. Der Luft ausgesetzt, verwittert er schnell und wird perlmutterglänzend. Er verliert dann nach Baup 6 Atome Wasser.

Chinasaurer Kalk. Er krystallisirt in durchsichtigen geschobenen, vierseitigen Tafeln, ist fast geschmacklos und löst sich in 9 Th. Wasser von 16°, reichlicher aber in heißem Wasser auf. Er enthält

1 At. Chinasäure	2506,3	oder	87,56	100
1 At. Kalk . . .	356,0		22,44	
getrockneter chinasaurer Kalk	2862,3		71,79	
20 At. Wasser	1124,8		28,21	
krystallis. chinasaurer Kalk	3987,1		100,0	

An der Luft verwittert er nicht und verliert sein Wasser erst zwischen 100 bis 120°.

In einigen Chinasorten findet sich ziemlich viel chinasaurer Kalk. Um ihn daraus abzuscheiden, macerirt man die gelbe Chinarinde zwei bis drei Tage lang mit einer hinreichenden Menge Wassers; man fällt dann durch Kalkmilch das rohe Chinin aus der dekantirten Flüssigkeit und sammelt dieses. Hierauf setzt man ein neues Quantum Kalkmilch hin-

zu, sondert den zweiten Niederschlag, der Farbstoff enthält, und schüttet ihn als unnütz weg. Die Flüssigkeit wird nun bis zur Syrupdicke abgedampft, nachdem der überschüssige Kalk durch Schwefelsäure gesättigt worden, und an einen kühlen Ort zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen findet man den chinasauren Kalk als krystallinische Masse abgesetzt, die man nun mit sehr wenig Wasser zerrührt und zwischen Leinwand oder Papier auspreßt. Man löst das das Salz wieder auf, um es mit Thierkohle zu kochen, und läßt es aufs Neue krystallisiren.

Die mit Wasser macerirte Chinarinde enthält noch Chinin, welches man mit angesäuertem Wasser ausziehen kann. Wird der Fichtensplint, wie die Chinarinde behandelt, so liefert derselbe gleichfalls chinasauren Kalk. Berzelius aber fand nur ½ Prozent darin. Der chinasaure Kalk läßt sich auch darstellen, wenn man die Infusion zur Trockne abdampft, und den Rückstand durch Alkohol wieder behandelt, welcher dieses Salz merklich auflöst. Das also gewonnene Kalkchinat muß auch durch wiederholte Krystallisation erst völlig gereinigt werden.

Chinasaure Magnesia. Sie ist sehr auflöslich und erscheint in krystallinischen Auswüchsen, wenn man die Auflösung abdampft.

Chinasaures Kupfer. Das Kupferoxyd bildet mit der Chinasäure zwei Verbindungen. Um das Neutralsalz zu erhalten, muß man es aus einer etwas sauren Auflösung krystallisiren lassen. Man wäscht es dann mit etwas kaltem Wasser ab, und bringt es auf Fließpapier unter eine befeuchtete Glocke. Es ist blaßblau und enthält nach Baup 10 Atome Wasser, wovon es zwei wieder durch Verwittern verliert. Es löst sich in der 3fachen Gewichtsmenge kalten Wassers auf und zersetzt sich dann, indem sich ein basisches Salz daraus niederschlägt. Die Wärme beschleunigt diesen Effekt.

Das basische chinasaure Kupfer erhält man, entweder durch Kochen des aufgelösten Neutralsalzes, oder indem man eine Solution von chinasaurem Salz in essigsaures Kupfer gießt. Schwefelsaures oder salpetersaures Kupfer liefern je-

doch nicht dasselbe Resultat. Das bassische Chinat erscheint in sehr zarten glänzenden Krystallen von lebhaftgrüner Farbe. Diese sind luftbeständig und brauchen 1150 bis 1200 Th. Wasser von 18° zur Auflösung; kochendes Wasser löst mehr davon auf und die heiß bereitete Auflösung setzt beim Erkalten wieder Krystalle ab. Nach Baup sind diese ein basisches Salz, welches 10 Atom Wasser enthält.

Chinasaures Blei. Das neutrale Salz krystallisirt in einer äußerst konzentrirten dicken Flüssigkeit, so daß man nur mit Mühe die Krystalle aus derselben herausnehmen kann. Die nadelförmigen Krystalle verlieren bei gelinder Hitze vier Atome Wasser.

Das basische Salz ist im Wasser unlöslich und wird durch doppelte Wahlverwandtschaft mittelst basisch essigsaurem Blei bereitet, das man jedoch nicht im Ueberschusse anwenden darf, denn das basische Chinat löst sich darin auf. Dieses Salz verliert, selbst in feuchter Luft, Wasser und absorbirt rasch Kohlensäure. Es scheint bei gleichem Säuregehalt viermal mehr Basis als das neutrale Chinat zu enthalten.

Chinasaures Queckſilberoxyd. Es krystallisirt nicht, und liefert beim Abdampfen eine röthlich gelbe, wenig lösliche Masse, welche ein schon etwas verändertes Salz zu seyn scheint.

Chinasaures Silber. Es ist ein wasserfreies Salz, wenn es unter dem Rezipienten der Luftpumpe oder bei gelinder Wärme im Dunkeln abgedunstet wird; über dem Feuer schmilzt es bald und bläht sich dann auf, indem viel Gas sich entbindet, und zuletzt ein Silberrückstand bleibt. Dem Lichte ausgesetzt, schwärzt es sich schnell; die Krystalle sind warzenförmig.

Brenzchinasäure. (Acide pyroquinique.)

Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et Ph. XV, 341. Henry und Plisson, Journ. de pharm. XV, 393.

3129. Die Brenzchinasäure findet sich zum Theil in der wässrigen Flüssigkeit aufgelöst, welche man durch trockne

Destillation der Chinasäure erhält, und setzt sich daraus theilweise wieder an den Gefäßwänden krystallinisch ab. Man löst diese Krystalle in saurem Wasser auf, filtrirt und entfärbt die Auflösung durch Thierkohle, und dampft dann ab. Die Säure krystallisirt beim Erkalten der Auflösung in divergirenden feinen Nadeln.

Mit Kali, Natron, Baryt, Kalk und Ammoniak bildet die Säure leichtlösliche Salze. Des brenzchinasaure Blei und Silber sind dagegen schwerlöslich und die Neutralsalze dieser beiden Metalle werden durch Brenzchinasäure etwas gefällt. Die Antimonauflösung fällt sie dagegen nicht. Mit den Eisensalzen bildet sie eine schöne grüne Verbindung, welche sehr wenig löslich ist, und deren Farbe schon sichtbar wird in einer Flüssigkeit, die nur Spuren jener Salze enthält.

Schleimsäure.

Synon. Milchzuckersäure. Lat. Acidum mucicum s. sacharolacticum. Franz. Acide mucique, s. muciqueux, Acide sachlactique.

Scheele, Opuscul. II, 111. Trommsdorff, dessen J. d. Pharm. XVII, 59. u. dessen neues J. d. Ph. VII, 1, 3. Hermbstädt, Crell Ann. 1784. 2. 509. Laugier, Gilb. Ann. XLII, 228. Prout, J. de Pharm. XIV, 240. Guerin, Ann. de Ch. et Ph. XLIX, 248.

3130. Die Milchzuckersäure wird gebildet durch Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene Substanzen, wie z. B. auf Gummi Tragant, Gummi Bassora, arabisches Gummi und Milchzucker. Sein Name erinnert an den Schleim, welchen man mit Gummi verwechselte, allein die gewöhnlichen Pflanzenschleime geben keine Schleimsäure. Milchzuckersäure wird sie deshalb genannt, weil sie aus Milchzucker sehr leicht bereitet werden kann. Auch diese Säure wurde von Scheele entdeckt.

Man nimmt auf 1 Th. pulverisirten Milchzucker 4 bis 5 Th. Salpetersäure, die man mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt, und bringt alles zusammen in eine tubulirte Retorte, von der wenigstens das Drittel leer bleiben muß.

An ihrem Hals bringt man eine tubulirte Vorlage an, um die Säure wieder aufzufangen, welche unverändert übergeht. Man erhitzt nun das Gemenge gelinde, wobei dann salpetrigsaures und kohlensaures Gas sich entbindet. Hört die Entbindung allmählig auf, so läßt man das Feuer ausgehen. Die Schleimsäure setzt sich dann beim Erkalten ab; um sie zu reinigen, löst man sie in Aetzkali auf, welche den unzersetzten Milchzucker nur sehr schwierig aufnimmt. Hierauf fällt man die Schleimsäure aus dem neu gebildeten Salze mittelst Salzsäure; das Waschwasser enthält noch Milchzucker.

Statt des Milchzuckers kann man drei Theile arabisches Gummi anwenden. Da dieses Kalksalze enthält und zugleich bei dieser Reaction auch etwas Oxalsäure gebildet wird, so fällt die Schleimsäure mit etwas oxalsaurem Kalk gemengt nieder, von welchem sie durch Kali ebenfalls wieder geschieden werden kann. Die Schleimsäure enthält:

12 At. Kohlenstoff	458,6	oder 34,72
10 At. Wasserstoff	62,4	4,72
8 At. Sauerstoff	800,0	60,56
	1321,0	100,00

Man hat die Bildung der Schleimsäure zu erklären gesucht, allein man konnte es nicht, ohne die Formeln des Milchzuckers und des arabischen Gummis zu verändern. Nach Berzelius werden diese ausgedrückt durch

$C^{10} H^8 O^4 H^2 O$ Milchzucker

$C^{26} H^{24} O^{12}$ arabisches Gummi.

Ich meinerseits wüßte die Bildung der Verbindung $O^{12} H^{10} O^8$ nicht anders zu erklären, als indem ich mich auf unbestimmte Formeln stütze, welche auf eine Menge organischer Verbindungen anwendbar wären, denen dieselben in der That nicht zukommen. Sonach sind über die Bildung dieser Säure neue Untersuchungen anzustellen.

Die Schleimsäure schmeckt schwach sauer, röthet das Lackmus und knirscht zwischen den Zähnen. Im kalten Wasser löst sie sich nur wenig auf, dagegen etwas mehr im kochenden Wasser, das $\frac{1}{16}$ seines Gewichtes aufnimmt, beim Erkalten aber sie zum Theil wieder in kleinen Krystallen absetzt.

Im Alkohol scheint sie durchaus unlöslich zu seyn. Bei der Destillation liefert sie außer den gewöhnlichen Produkten auch eine eigenthümliche Säure.

Die Schleimsäure und Salpetersäure reagiren auch auf einander, wenn beide konzentrirt angewendet und erhitzt werden. Es erzeugt sich eine kohlige, schwarze und glänzende Substanz. Wird sie mit Kali bis auf 200° erhitzt, so entbindet sich Wasserstoff und es entsteht oxalsaures und essigsaures Kali. Das mit Schleimsäure gesättigte Wasser giebt mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser Niederschläge, welche in einem Überschuß von Säure sich wieder auflösen.

Man sucht zuweilen Schleimsäure zu erzeugen, um Stoffe zu erkennen, welche durch Einwirkung der Salpetersäure diese Säure liefern, besonders aber um die gewöhnlichen Zuckerarten vom Milchzucker zu unterscheiden. Bei Anstellung dieser Versuche muß man nicht unbeachtet lassen, daß die Schleimsäure durch einen Überschuß von Salpetersäure zerstört werden kann.

3131. Schleimsaure Salze oder Mucate (Mucates). Das kohlensaure Kali oder Natron bildet kleine körnige Krystalle, welche im kalten Wasser sehr wenig löslich sind; dagegen löst kochendes Wasser $\frac{1}{8}$ seines Gewichtes vom ersten und $\frac{1}{2}$ vom zweiten Salze auf. Mit Ausnahme dieser beiden Salze und des schleimsauren Lithions sind alle schleimsauren Metalloxyde im neutralen Zustande fast ganz unlöslich im Wasser. Dagegen lösen sie sich in überschüssiger Schleimsäure oder wenigstens in den starken Säuren auf, welche mit ihren Basen lösliche Salze bilden können. Es scheint jedoch, daß die Löslichkeit der schleimsauren Salze in den Säuren nach der Natur des Salzes selbst sehr verschieden seyn kann. So trübt nach Scheele das mit Schleimsäure gesättigte Wasser die Nitrate von Blei, Quecksilber und Silber, so wie das Chlorblei, giebt aber keinen Niederschlag mit den Magnesia- und Thonerdesalzen und eben so wenig mit den Sulphaten des Mangans, Eisens, Zinks oder Kupfers.

Das Baryt-, Strontian- und Kalkwasser zersetzen die Auflösungen der schleimsauren Salze, indem sie sich ihrer

Säure bemächtigen und flockige Niederschläge bilden. Die Säuren fällen daraus die Schleimsäure als Hydrat.

Die Mucate zersetzen sich im Feuer, indem sie die gewöhnlichen Produkte liefern und einen eigenthümlichen Geruch verbreiten, ähnlich demjenigen, welcher sich unter gleichen Umständen aus den weinsteinsauren Salzen entwickelt.

Schleimsaures Blei. Alle neutralen Bleiauflösungen liefern mit aufgelöster Schleimsäure oder einem schleimsauren Salz ein weißes, im Wasser unlösliches Pulver, welches schleimsaures Blei ist. Ammoniak entzieht ihm einen Theil seiner Säure und läßt ein schleimartiges basisches Salz zurück, welches beim Trocknen die Kohlensäure der Luft anzieht. Das neutrale schleimsaure Blei besteht aus

1 At. Schleimsäure	1321,0 oder	48,65
1 At. Bleioxyd	1394,6	51,35
1 At. schleimsaures Blei	2715,6	100,00

Brenzschleimsäure. (Acide pyromucique.)

Scheele, opusc. II, 114. Trommsdorff, dessen neues Journ. d. Pharm. XVII, 59. Houtou-Labillardière ebendas. III, 2, 384. John, Magaz. der Pharm. IX, 292. Boussingault, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3132. Die Schleimsäure liefert bei der Destillation ungefähr $\frac{1}{15}$ ihres Gewichtes Brenzschleimsäure, von der ein Theil sich sublimirt und ein anderer Antheil sich in der destillirten Flüssigkeit auflöst. Man löst das Ganze im Wasser auf, behandelt es mit thierischer Kohle, dampft ab und läßt die konzentrirte Flüssigkeit krystallisiren. Die Krystalle reinigt man durch Sublimation oder durch nochmaliges Krystallisiren im Wasser.

Die Brenzschleimsäure hat keinen Geruch und ihr Geschmack ist sehr sauer. An der Luft ist sie unveränderlich. Sie schmilzt bei 130° und sublimirt bei einigen Graden darüber zu flüssigen Tropfen, welche zu einer krystallinischen mit sehr feinen Nadeln bedeckten Masse erstarren. 1 Theil dieser Säure löst sich in 26 Th. kalten und in viel weniger kochenden Wassers auf, aus welchem beim Erkalten wieder Säure

in länglichen Blättchen anschießt. Im Alkohol ist sie noch leichter löslich. Sie fällt keine Auflösung der Neutralsalze. Nach Boussingault besteht die Brenzschleimsäure aus

20 At. Kohlenstoff	765,2	oder	58,74
6 At. Wasserstoff	37,5		2,88
5 At. Sauerstoff	500,0		38,38
1 At. wasserfreie Säure	1302,7		100,00

Im freien Zustande enthält sie zwei Atome Wasser und besteht demnach aus

20 At. Kohlenstoff	765,2	oder	54,08
8 At. Wasserstoff	50,0		3,53
6 At. Sauerstoff	600,0		42,39
	1415,2		100,00

Die Brenzschleimsäure ist also wahrhaft isomerisch oder vielleicht sogar identisch mit der Brenzmekonsäure. Die wasserhaltige Säure ist außerdem auch isomerisch mit wasserfreier Brenzzitronensäure, allein diese Isomerie bietet wenig Interesse dar.

3133. Brenzschleimsaure Salze. In den neutralen brenzschleimsauren Salzen beträgt der Sauerstoffgehalt der Säure das fünffache von dem der Basis. Die meisten sind im Wasser löslich, alle aber lösen sich in einem Säureüberschusse auf.

Mit Natron und Kali bildet die Brenzschleimsäure im Wasser und Alkohol auflösliche Salze, welche an der Luft zerfließen.

Der brenzschleimsaure Baryt, Strontian und Kalk sind im Wasser auflöslich, nicht aber im Alkohol.

Das brenzschleimsaure Eisen- und Manganoxydul sind ebenfalls löslich; das Eisenoxyd dagegen ist unlöslich und gelb von Farbe.

Brenzschleimsaures Blei ist löslich und zeigt ein charakteristisches Verhalten, welches zur Erkennung der Brenzschleimsäure dient. Dampft man nämlich die Auflösung desselben ab, so sondern sich ölartige Tropfen daraus ab, welche beim Erkalten anfangs klebrig wie Theer, dann hart und zuletzt undurchsichtig und fast weiß werden. Das basisch brenzschleimsaure Blei ist im Wasser fast ganz unlöslich.

Digitized by Google

Das brenzschleimsaure Queckſilberoxydul iſt faſt ganz unlöslich. Das Silberſalz iſt löslich und kryſtalliſirt in kleinen Blättchen; die Auflöſung deſſelben färbt ſich beim Abdampfen braun.

Man ſchlug die brenzſchleimſauren Salze gleich den benzoeſauren und bernſteinſauren Salzen zur Scheidung des Eiſenoxydes vom Manganoxydul vor; da man jedoch gegenwärtig mehrere ſehr genaue Scheidungsmethoden für dieſen Zweck kennt, ſo bietet dieſe Anwendung kein beſonderes Intereſſe mehr dar.

Oxalwaſſerſtoffſäure. (Acide oxalhydrique.)

Guérin-Varry, Ann. de Chim. et Ph. LII, 318. Trommsdorff ebendaſ. LIV, 208.

3134. Bereits früher hatte Scheele beobachtet, daß, wenn man Salpeterſäure auf Zucker einwirken läßt, man eine beſondere Säure erhält, die ſich von der Sauerkleeſäure weſentlich unterſcheidet. Er reihte dieſelbe der damals noch nicht näher unterſuchten Aepfelſäure an, und nannte ſie künſtlich erzeugte Aepfelſäure. Jüngſt haben nun Trommsdorff und Guerin gezeigt, daß dieſe Säure von der Aepfelſäure wohl unterſchieden werden muß, und Guerin gab ihr daher den Namen Oxalwaſſerſtoffſäure.

Dieſe Säure kennt man nicht im waſſerfreien Zuſtand. Entzieht man ihr auch möglichſt viel Waſſer, ſo hat ſie doch noch die Konſiſtenz eines dicken Syrups und iſt farb- und geruchlos. Sie ſchmeckt ganz ähnlich wie die Sauerkleeſäure und hat bei 20° ein ſpezif. Gew. von 1,415. Im Waſſer und Alkohol löſt ſie ſich in jedem Verhältniß auf, iſt aber ſowohl im kalten als kochenden Aether ſehr wenig löslich. Das Terpentinöl löſt ſie in der Kälte nicht auf, ertheilt ihr aber eine mehr ſyrupartige Konſiſtenz; kochend löſt es nur äußerſt wenig davon auf.

Dieſe Säure iſt äußerſt zerfließlich. Sättigt ſie ſich an der Luft mit Waſſer, ſo vermindert ſich ihr ſpez. Gewicht auf 1,375, und dann kocht ſie bei 106°.

Die Oxalwasserstoffsäure fällt das Kalk-, Strontian- und Barytwasser; die Niederschläge werden durch einen leichten Säureüberschuß wieder aufgelöst. Sie hat diese Eigenschaft mit der Weinsteinsäure gemein, von der sie sich dadurch unterscheidet, daß sie nicht wie diese eine konzentr. Auflösung von Kali oder einem Salze dieser Basis fällt. Mit Aepfelsäure kann sie nicht verwechselt werden, weil diese mit den genannten drei Basen keine Niederschläge giebt.

Das basisch- und neutrale essigsaure und das salpetersaure Blei, ebenso wie das salpetersaure Silber werden durch diese Säure in voluminösen farblosen Flocken gefällt. Zink und Eisen löst sie unter Wasserstoffentbindung auf. Auf Zinn dagegen wirkt sie weder in der Wärme noch bei gewöhnlicher Temperatur.

Setzt man eine konzentrirte Auflösung dieser Säure mehrere Monate der feuchten Luft aus, so erleidet sie keine Veränderung; ist aber die Auflösung mit Wasser verdünnt, so bedeckt sie sich nach wenigen Tagen mit Schimmel.

Die in den zur Analyse verwendeten Blei- und Zinksalzen befindliche Oxalwasserstoffsäure ist nach Guérin zusammengesetzt aus

8 At. Kohlenstoff	306,0	oder 32,4
6 At. Wasserstoff	37,5	3,9
6 At. Sauerstoff	600,0	63,7
	943,5	100,0

Die wasserhaltige Säure enthält außerdem ein Atom Wasser oder 5,6 Proz.

Aus den Untersuchungen, welche Guérin über diese Säure angestellt hat, geht hervor, daß dieselbe mit der Aepfelsäure gar nichts gemein hat. Der ihr gegebene Name sollte nicht länger beibehalten werden, da er eine nahe Beziehung zur Oxalsäure ausdrückt, die wahrscheinlich gar nicht existirt. Der Name soll an Oxalsäure und Wasserstoff erinnern; nun aber hat man, wenn $C^8 H^6 O^6$ in H^6 und $C^8 O^6$ zerfetzt wird, in $C^8 O^6$ zwar eine mit der Oxalsäure isomerische Verbindung, aber nicht Oxalsäure selbst. Drückt man übrigens die wasserfreie Säure durch die Formel $C^8 H^6 O^6$ und die wasserhaltige Säure durch $C^{16} H^{12} O^{12} H^2 O$ aus, so

ist es sehr wahrscheinlich, daß diese Anomalie nur davon herrührt, daß die Formel der wasserfreien Säure selbst nicht ganz richtig ist.

Bringt man einen Theil Oxalwasserstoffsäure mit drei Theilen Salpetersäure in eine Flasche, und läßt sie einen Monat lang in gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei man jedoch täglich umschütteln muß, so erhält man nach Verlauf dieser Zeit viel krystallisirte Oxalsäure. Dabei findet Entbindung von Stickstoff und Kohlensäure statt.

In der Wärme mit Salpetersäure behandelt, verwandelt sie sich in Sauerkleesäure und Kohlensäure. Mit einem Theil konzentrirter Schwefelsäure erhitzt, welche mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünt worden, giebt sie Kohlensäure und schwefliche Säure.

Durch gemeinschaftliche Einwirkung der Schwefelsäure und des Manganüberoxydes bei gelinder Wärme, verwandelt sie sich in Ameisensäure.

Die Salzsäure wirkt in der Kälte gar nicht auf die Oxalwasserstoffsäure; in der Wärme wird die Flüssigkeit gelb, ohne daß sich ein Gas entbindet.

Bei 106° fängt sie an gelb zu werden und erleidet eine Veränderung. In einem Destillirapparat erhitzt, bläht sie sich bedeutend auf und liefert alle Produkte, die man durch Destillation organischer stickstofffreier Substanzen erhält. Die in der Retorte bleibende Kohle ist sehr voluminös und läßt sich schwer einäschern. Sehr wahrscheinlich ist es übrigens, daß die Oxalwasserstoffsäure eine eigenthümliche Brenzsäure geben würde.

Um diese Säure zu bereiten, mischt Guérin einen Theil arabisches Gummi mit zwei Theilen Salpetersäure, welche mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt wird, giebt dann das Gemenge in eine viermal größere Retorte, als dessen Volum es erfordert und bringt mit derselben einen tubulirten Glasballon in Verbindung. Man erhitzt allmählig bis sich endlich das Gummi aufgelöst hat, und sobald man salpetrigsaure Dämpfe bemerkt, zieht man das Feuer weg; es entbindet sich dann sehr viel Stickstoffoxyd. Sobald die Gasentbindung aufgehört hat, erhält man die Flüssigkeit noch eine

Stunde lang im Kochen, verdünnt sie dann mit der vierfachen Menge Wassers und gießt so viel Ammoniak hinzu, bis sie gänzlich gesättigt ist. Hierauf wird sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Kalk versetzt, um die Sauerkleesäure zu fällen, die sich fast immer nur in geringer Quantität erzeugt. Die röthlich gelbe Flüssigkeit wird, nachdem sie filtrirt worden, durch essigsaures Blei gefällt. Der Niederschlag wird dann auf ein Filter gebracht und so lange ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit sich nicht mehr durch Schwefelwasserstoff schwarz färbt. Dieser Niederschlag wird hierauf durch einen Strom dieses Gases, welcher zuvor gewaschen worden, oder auch durch Schwefelsäure zersetzt, welche mit der 6fachen Menge Wassers verdünnt wird.

Die also erhaltene Säure ist gelb gefärbt; man dampft sie bei gelinder Hitze ab. Ist die Auflösung hinreichend konzentrirt, so neutralisirt man sie durch Ammoniak und dampft sie dann ab, bis sie zu krystallisiren beginnt. Die Krystalle, welche man erhält, erscheinen schwarz, allein man entfärbt sie durch gereinigte thierische Kohle. Die entfärbte Flüssigkeit wird durch essigsaures Blei aufs Neue gefällt nnd die eben beschriebene Behandlung wiederholt.

Die saure Auflösung, welche man nun erhält, wird fast bis zur Syrupdicke abgedampft, dann die Konzentration unter dem Rezipienten der Luftpumpe vollendet. Man muß jedoch dabei Sorge tragen, das Abdampfen nicht zu weit zu treiben, weil sonst ein Zeitpunkt eintritt, wo die Säure gelb wird; Guérin glaubt, es trete dann eine beginnende Zersetzung ein, dieß scheint mir aber nicht wahrscheinlich zu seyn. In diesem konzentrirten Zustande enthält der Rückstand zwei Atome Wasser in zwei Atomen Säure.

Tausend Theile arabisches Gummi, Zucker oder Stärke mit zwei tausend Th. Salpetersäure behandelt, geben ungefähr drei Theile Oxalwasserstoffsäure.

Trommsdorff wendet ein Verfahren an, weches dem oben beschriebenen vorzuziehen ist. Er behandelt den Zucker mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure von 1,2 sp. G. Sobald das Gemenge anfängt zu sieden, zieht man das Feuer

zurück und läßt fortkochen, wobei sich viel Gas entbindet. Die Flüssigkeit wird dick und färbt sich hellgelb.

Man verdünnt sie mit Wasser und sättigt sie noch warm mit Kreide. Durch Filtriren sondert man nun den Kreideüberschuß nebst dem oxalsauren Kalk von der Flüssigkeit und dampft diese ab, worauf man sie mit konzentrirtem Weingeist mischt, der den oxalwasserstoffsauren Kalk fällt.

Dieser wird auf einem Tuch gesammelt, im Wasser wieder aufgelöst, mit thierischer Kohle behandelt und filtrirt und hierauf durch essigsaures Blei zersetzt. Man erhält nun unlösliches oxalwasserstoffsaures Blei; dieses wird wiederum durch Schwefelsäure zersetzt, und liefert so freie Oxalwasserstoffsäure. Da dieselbe gefärbt ist, so muß man sie durch Natron sättigen, dieses Salz mit Thierkohle behandeln, es aufs Neue durch essigsaures Blei fällen und aus dem erhaltenen Salz die Säure zuletzt wieder abscheiden. Auf diese Weise geben acht Unzen Zucker fast eine Unze Säure.

3135. Oxalwasserstoffsaure Salze. (Oxalhydrates). Doppeltoxalwasserstoffsaures Ammoniak. Es krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Säulen, die sich in zwei Flächen endigen. Es ist farblos, an der Luft unveränderlich und schmeckt schwach sauer. 100 Th. Wasser lösen bei 15° 1,22 Theile und bei 100° 24,35 Theile auf. Es ist im kalten Alkohol unlöslich, löst sich aber im kochenden auf. Einer Temperatur von 11° ausgesetzt, wird es gelb und fängt an sich zu zersetzen.

Eine Auflösung von neutralem oxalwasserstoffsaurem Ammoniak der Luft ausgesetzt, setzt Krystalle des sauren Salzes ab.

Das neutrale oxalwasserstoffsaure Ammoniak ist sehr löslich und nicht fähig zu krystallisiren.

Oxalwasserstoffsaures Kali. Wenn man die Oxalwasserstoffsäure mit Kalibicarbonat neutralisirt und die Auflösung der Luft aussetzt, so bildet sich ein neutral reagirendes Salz, welches in durchsichtigen schiefen und geschobenen Säulen krystallisirt. Läßt man aber, statt diese Säure mit Kalibicarbonat zu neutralisiren, einen sehr kleinen Ueberschuß von Oxalwasserstoffsäure, so erhält man ein Salz, wel-

ches in nadelförmigen, durchsichtigen, geschobenen Säulen krystallisirt und das Lackmus röthet.

Oxalwasserstoffsaures Natron. Die Oxalwasserstoffsäure bildet mit dem Natron ein neutrales und ein saures Salz, welche beide nicht krystallisiren wollen.

Oxalwasserstoffsaurer Baryt. Gießt man neutrales oxalwasserstoffsaures Ammoniak oder Kali in eine Chlorbariumauflösung, wobei man darauf zu achten hat, daß beide Auflösungen konzentrirt sind, so bildet sich ein weißer flockiger Niederschlag, welcher weder sauer, noch basisch reagirt und in viel kaltem Wasser sich auflöst; abgedampft liefert er nur Krusten. Behandelt man Baryt mit einem kleinen Ueberschusse von Oxalwasserstoffsäure, so erhält man bei freiwilliger Verdunstung einen trocknen Rückstand, der einer Gummihaut gleicht.

Oxalwasserstoffsaurer Strontian. Das Neutralsalz wird wie das Barytsalz bereitet, und hat auch dieselben Eigenschaften; das saure Salz krystallisirt in geraden durchsichtigen Säulen, welche kreuzförmig gruppirt sind.

Oxalwasserstoffsaurer Kalk. Das neutrale Salz wird wie das Barytsalz bereitet; es ist sowohl in der Kälte als in der Wärme sehr wenig löslich und krystallisirt nicht. Das saure Salz krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Säulen.

Anderthalb oxalwasserstoffsaures Zink. Es ist ein weißes Pulver, welches im kalten Wasser unlöslich, im kochenden aber sehr löslich ist. Die Auflösung röthet das Lackmus etwas. Es löst sich in seiner eigenen Säure auf. Man bereitet es, indem man mit Wasser verdünnte Oxalwasserstoffsäure mit granulirtem Zink erhitzt; es findet dabei eine beträchtliche Wasserstoffentbindung statt und das saure Salz fällt als weißes Pulver nieder.

Oxalwasserstoffsaures Blei. Dieses Salz ist farblos und in einem Ueberschusse seiner Säure, im Alkohol und im kalten Wasser unlöslich. Kochendes Wasser löst sehr wenig davon auf, und setzt das aufgelöste Salz beim Erkalten als zarte Blättchen wieder ab. Es enthält kein Krystallisationswasser.

Bei 120° fängt es an sich zu zersetzen und wird bei 135° gelb. In dieser Temperatur bildet es geschmolzene gelbe Kügelchen; bei 140° werden diese Kügelchen roth und endlich bei 150° verändern sie sich gänzlich. Erhitzt man sie in einer Röhre bis zum Verkohlen, so geben sie einen Rückstand, welcher, wenn er noch heiß mit der Luft in Berührung kommt, glühende Kügelchen liefert, welche Spuren eines dicken Rauches hinterlassen.

Oxalwasserstoffsaures Kupfer. Die Säure löst das Kupfer und leichter noch das Kupferoxyd auf; das bläuliche Salz aber krystallisirt nicht.

Oxalwasserstoffsaures Quecksilber. Das Quecksilberoxyd bildet mit dieser Säure ein fast unlösliches weißes Salz, welches das Lackmus röthet.

Humussäure.

Syn. Ulmin; Ulminsäure; Moderstoff, Torfmaterie. Franz. Acide ulmique; Ulmine.

Klaproth, Gehlen, neues allg. Journ. d. Chem. IV, 329. Th. Saussüre, ebendas. IV, 684. Einhof, ebendas. VI, 381. Proust, Gehlen, Journ. f. Chem. u. Ph. III, 374. Braconnot, ebendas. IX, 132, auch Schweigg. Journ. XXVII, 328 und Gilberts Ann. LXIII. 365. Lowitz Ann. de Chim. VI, 15. Berthollet, ebendas. VI, 212. Vauquelin, ebendas. XXI, 44. Smithson, Journ. d. Ph. LXXVIII, 311. Berzelius, Scherers Ann. VII, 224. Poggend. Ann. XIII, 84. Sprengel, Kastners Archiv VII, 163 u. VIII, 145. Zenneck, ebend. XII, 408. Döbereiner. Ann. de Ch. et de Ph. XXIV, 335. Dümenil, Schweigger-Seidel, Journ. LIII, 126. Boullay, Schweigger-Seidel, Journ. LX. 107. Malaguti, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3136. Die Bäume und besonders die Ulmen oder Rüster, namentlich wenn sie alt sind, leiden häufig an einer Krankheit, und zwar vorzüglich unter der Rinde; sie schwitzen dann eine Flüssigkeit aus, welche allmählig austrocknet und einen Rückstand hinterläßt, der hauptsächlich aus einer schleimigen Substanz und aus kohlensaurem oder essigsaurem Kali besteht. Die Anwesenheit des kohlensauren Kali's und der Einfluß der Luft verändern bald die ausgeschwitzten Stoffe, und es bil-

det sich eine braune Substanz, die sich mit Kali verbindet. Diese Verbindung wurde an den Ulmen gesammelt und zuerst durch Vauquelin, später aber auch von Klaproth untersucht. Thomson nannte diesen Stoff Ulmin, welchen Namen nachher Braconnot auch der braunen kalihaltigen Substanz gab, welche er künstlich erzeugte. Berzelius änderte diesen Namen in Erdsäure um, weil die Ackerkrumme oder Dammerde mit Alkalien behandelt eine beträchtliche Menge von dieser Säure liefert.

Die Humussäure scheint sich unter sehr verschiedenen Umständen zu bilden. Da man aber die meisten mit der Humussäure verwandten Stoffe nicht sehr sorgfältig miteinander verglichen und untersucht hat, so ist es leicht möglich, daß alle diese braunen Substanzen, welche sich in den Alkalien auflösen und durch Säure wieder daraus gefällt werden, nicht identisch sind, sondern mehrere, wirklich verschiedene Arten bilden.

Diese Stoffe, welche man bisher als identisch betrachtete, bilden sich übrigens in vielen Fällen, wo vegetabilische Substanzen dem Einflusse der Luft und des Wassers ausgesetzt sind, während zugleich Kali, dessen Carbonat oder eine andere kräftige Basis zugegen sind. Holz und Stroh, so wie viele Farbstoffe, erleiden nach und nach an freier Luft diese Veränderung. Dadurch verliert das Holz seine Festigkeit, und der Dünger liefert unter diesen Umständen viel Humussäure an Ammoniak gebunden, welches durch Zersetzung thierischer Stoffe gebildet wird. Das rohe Garn scheint durch Humussäure gefärbt zu seyn, welche offenbar beim Rösten des Flachses gebildet wird. Unter dem Wasser erzeugt sich diese Säure leicht, weil jene Flüssigkeit beständig Luft absorbirt. Auf diese Weise verwandeln sich auch die Pflanzenüberreste nach und nach in Torf, der fast ganz aus Humussäure besteht. In den Braunkohlen findet sich ebenfalls Humussäure, wird aber darin stets von bituminösen Stoffen begleitet. Die kölnische Umbra, welche eigentlich nur eine Art Torf ist, das Heideland und die Dammerde bestehen größtentheils aus Humussäure. Die Stoffe, welche Berzelius Apotheme nannte, scheinen größtentheils aus humussauren Verbindungen zu bestehen. Viele Farbstoffe verwandeln sich unter Mitwirkung von Kali,

Natron und Ammoniak oder deren Carbonaten an der Luft schnell in eine braune Substanz, welche gegen diese Basen die Rolle einer Säure spielt. Durch Wärme wird diese Umwandlung sehr beschleunigt.

Selbst das Holz, wenn es in einem Tiegel mit Wasser im Kontakt mit der Luft erhitzt wird, bildet humussaures Kali und die daraus abgeschiedene Humussäure besitzt nach Braconnot alle Eigenschaften derjenigen Humussäure, welche aus den Bäumen ausschwitzt.

Durch die Wärme verwandeln sich viele vegetabilische Substanzen in Humussäure. Die Kohlenbrände oder das halbverkohlte Holz und der Ruß enthalten ebenfalls viel Humussäure. Auch in dem rohen Holzessig und im gebrannten Zucker scheint diese Säure vorzukommen.

Die durch Schwefelsäure verkohlten Pflanzenstoffe bestehen auch größtentheils aus Humussäure.

Endlich bildet sich, wenn man die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Eisen, namentlich das Roheisen mit Schwefel- oder Salzsäure behandelt, oft eine braune in Alkalien lösliche Substanz, welche ebenfalls Humussäure zu seyn scheint.

3137. Diese verschiedenen Verfahrungsarten lieferten aber immer nur eine amorphe Säure; Malaguti stellte zuerst Humussäure in krystallinischen Blättchen dar.

Wenn man im Wasserbad eine Auflösung von Rohrzucker mit sehr wenig Salpetersäure kochen läßt, und zwar in einem Apparat, der so eingerichtet ist, daß der sich kondensirende Dampf wieder in den Rezipienten zurückfallen kann; so bemerkt man nach fünfstündigem Kochen, daß die Flüssigkeit, welche anfangs farblos war, blaßroth geworden ist, und daß sich bräunlich gefärbte Humussäure abgesetzt hat. Fährt man mit dem Kochen fort, so wird die Flüssigkeit immer dunkler und es setzt sich immer mehr Humussäure ab. Erhält man die Masse sechzig Stunden im Kochen, so zeigt sich endlich Ameisensäure, welche man in namhafter Menge abscheiden kann.

Stellt man diesen Versuch mit Traubenzucker an, so erhält man dieselben Resultate, nur mit dem Unterschiede, daß die Humussäure sich schon nach vier- bis fünfstündigem Kochen bildet.

Macht man dieſe Verſuche in einer Atmoſphäre von Waſſerſtoff oder Kohlenſäure, ſo bleibt das Reſultat noch daſſelbe, und es ſcheint überhaupt, daß jeder oxygenirende Körper, der langſam auf Traubenzucker einwirkt, daſſelbe Produkt liefert.

Kocht man Traubenzucker mit chromſaurem Kali oder Silberoxyd, ſo bildet ſich Ameiſenſäure und Humusſäure. Das doppelt chromſaure Kali und der Indigo liefern dagegen nur Kohlenſäure.

Nehmen wir die zuerſt von Boullay gelieferte Analyſe der Humusſäure an, welche ſpäter von Fremy und Malaguti mit kryſtalliſirter Säure wiederholt und vollkommen beſtätigt wurde, ſo läßt ſich folgende Theorie aufſtellen, die als Ausdruck dieſer Reaction dient.

$$\left.\begin{array}{l}\text{2 At. Traubenzucker } C^{24}H^{28}O^{14}\\ \text{und 6 At. Sauerſtoff } O^{6}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{3 At. Ameiſenſäure } C^{12}H^{6}O^{9}\\ \text{1/5 At. Humusſäure } C^{12}H^{6}O^{3}\\ \text{16 At. Waſſer } H^{16}O^{8}\end{array}\right.$$

Die Humusſäure kann mittelſt kohlenſaurem Kali aus den verſchiedenen Subſtanzen ausgezogen werden, welche oben bereits aufgezählt worden ſind. Braconnot empfiehlt folgendes Verfahren. Man erhitzt in einem Silbertiegel gleiche Theile Holzſägeſpäne oder Lumpen mit Aetzkali und etwas Waſſer, wobei beſtändig umgerührt werden muß. Die Maſſe wird weich und löſt ſich faſt augenblicklich auf, indem ſie ſich ſtark aufbläht. Man nimmt nun den Tiegel vom Feuer und fährt fort umzurühren. Würde man bei abgehaltener Luft operiren, ſo erweicht blos die Holzfaſer ohne Humusſäure zu bilden. Die Maſſe abſorbirt den Sauerſtoff der Luft, um ſich in Humusſäure zu verwandeln. Gießt man eine Säure in humusſaures Kali, ſo wird die Humusſäure gefällt und kann nun auf einem Filter geſammelt werden. Wirkt Kali in der Hitze auf Holz ein, ſo wird, noch ehe die Humusſäurebildung beginnt, eine eigene Verbindung erzeugt, welche noch näher unterſucht werden muß; zugleich entbindet ſich Waſſerſtoffgas.

3138. Die Humusſäure iſt ganz ſchwarzbraun. Getrocknet iſt ſie ſehr ſpröde und bricht leicht in eckige Stückchen. Im Waſſer iſt ſie unlöslich. Aus ihren Auflöſungen in Alka-

lien wird sie als Hydrat gefällt und löst sich dann in 1500 Th. kochenden Wassers, in 2500 Th. von 15 oder 18° und 6500 Th. Wassers von 0° auf.

Das kalte Wasser wird durch die Humussäure gelb, das kochende aber dunkelbraun gefärbt. In salzhaltigem oder säuerlichem Wasser ist sie ganz unlöslich. Die Schwefelsäure löst sie scheinbar ganz unverändert auf, indem sie sich sepiabraun färbt. Durch Wasser wird sie aus dieser Auflösung wieder gefällt. Lackmus wird durch die Humussäure geröthet. Bei der Destillation liefert sie ⅓ ihres Gewichtes einer farblosen wäßrigen Flüssigkeit, welche Essigsäure enthält, ferner ein wenig öliges Liquidum, welche sich sowohl in Alkohol als in Alkalien auflöst, und es bleibt endlich als Rückstand fast die Hälfte ihres Gewichtes Kohle von bronzeähnlichem Ansehen.

Nach Braconnot giebt die Humussäure in einer gemischten Auflösung von Gallussäure und Gallerte einen braunen schweren Niederschlag, der sich in überschüssiger Gallerte wieder auflöst. Das mit Humussäure gesättigte Wasser wird durch salpetersaures Blei und Silber fast gänzlich entfärbt, indem sich braune Niederschläge bilden. Sie wird auch durch salpetersauren Baryt, schwefelsaures Eisenoxyd und essigsaure Thonerde gefällt, wenn das Gemisch mit diesen Salzen einige Zeit lang stehen bleibt. Kalkwasser erzeugt in der Auflösung der Humussäure keine Veränderung; das Kalkpulver aber entfärbt sie größtentheils. Mit Bleioxyd findet eine vollständige Entfärbung statt.

Die Humussäure ist im Alkohol auflöslich, und bleibt bei freiwilligem Verdunsten desselben in krystallinischen Blättchen zurück.

Die Versuche, welche Boullay zur Ermittlung der Zusammensetzung dieser Säure anstellte, scheinen mir alles Vertrauen zu verdienen. Nach ihm enthält ein Mischungsgewicht derselben

60 At. Kohlenstoff	2295,6	oder	57,64
30 At. Wasserstoff	187,2		4,70
15 At. Sauerstoff	1500,0		37,56
	3982,8		100,0

Die Humussäure spielt eine wichtige Rolle im Dünger, in der Ackerkrumme und im Heideland. Sie wirkt wahrscheinlich als kräftiges Düngungsmittel, entweder im freien Zustand, oder als lösliches humussaures Ammoniak, oder selbst als Kalksalz.

Das humussaure Ammoniak, welches man bereitet, indem man hydratische Humussäure im Ueberschusse mit Ammoniak digerirt, kann als Tuschfarbe angewendet werden und giebt verschiedene Nüancen von Sepiabraun.

Nach Braconnot liefert Flugruß vermöge seines Humussäuregehaltes durch Vermischung mit Wasser und etwas gelöschtem Kalk ohne Leimzusatz eine braune Substanz, welche in der Tapetenfabrikation als Farbe zum Grundiren angewendet werden kann.

Die löslichen humussauren Salze können auch als Farbe auf Wolle, Seide und Baumwolle angewendet werden und geben auf den mit Alaun gebeitzten Zungen ein Fahlroth.

Gallertsäure.

Syn. Pektische Säure, Pflanzengallerte. Lat. Acidum pecticum. Franz. Acide pectique.

Vauquelin Ann. de Ch. V, 100; VI, 282. Ann. de Ch. et Ph. XLI, 46. Payen, J. de Pharm. X, 390. Braconnot, Schweigg. J. XLIV, 141 und XLV, 400. Guibourt, ebendas. XLIV, 136. Santen, Poggend. Ann. IX, 117.

3139. Der Name dieser Säure bezieht sich auf die Eigenschaft derselben, eine voluminöse Gallertmasse zu bilden, entweder für sich allein als Hydrat, oder wenn sie an Basen gebunden wasserhaltige Salze bildet. Die Gallertsäure ist eine farblose und geschmacklose Gallertmasse, die schwach sauer reagirt, im Alkohol unlöslich und im Wasser, besonders im kalten nur sehr wenig löslich ist. Gelinder Hitze ausgesetzt, trocknet sie allmählich ein, indem sie ihr Volum sehr bedeutend vermindert. Die Säure selbst, so wie ihre Salze können eine ungeheure Menge Wasser zurückhalten, ohne ihren festen Aggregatzustand zu verlieren. Diese Eigenschaft der

Gallertsäure und ihrer auflöslichen Salze wird auch durch die Zugabe von Zucker gesteigert.

Bei der Destillation liefert die Gallertsäure viel brenzliches Oel und hinterläßt einen bedeutenden Rückstand von Kohle. Ammoniakalische Produkte entwickeln sich nicht, was beweist, daß sie keinen Stickstoff enthält. Durch Schwefelsäure wird die Gallertsäure geschwärzt unter Entbindung von schweflichter Säure; die Salpetersäure verwandelt sie in Sauerkleesäure und Schleimsäure. Schmelzendes Kali erzeugt ebenfalls Sauerkleesäure. Die Auflösung der kohlensauren Alkalien wird bei gelinder Erwärmung sehr leicht durch die Gallertsäure zersetzt, wobei sich Kohlensäure entbindet.

In den Pflanzen existiren zwei Substanzen, welche beide die Grundlage aller Gallertarten bilden, die aus den verschiedenen Theilen der Pflanzen ausgezogen werden können.

Die eine dieser Substanzen ist die Gallertsäure, welche sich nach Braconnot in den Runkelrüben, Möhren, gewöhnlichen Rüben, den Wurzelknollen der Dahlia und der Erdäpfel finden; ferner in den Wurzeln der Phytolacca, der Skorzoneren, der Gichtrose, der knolligen Phlomis, des Ampfers und der knolligen Spierstaude; in den Zwiebeln, in den Blättern und Stängeln der krautartigen Pflanzen; in den Rinden fast aller Bäume, welche sie oft ganz farblos liefern, wie z. B. des Hollunders; zuweilen aber auch mit einem rothen Farbstoff gemengt, wie im Kirschbaum, Ahorn und der Haselstaude; in dem Obst, als in den Aepfeln, Birnen, Zwetschgen und den Kukurbitaceen; im Getreide und endlich in den Sägespänen.

Die andere Substanz wurde von demselben Chemiker Pektin genannt. Sie existirt in den Stachelbeeren und in den meisten Früchten, so wie in den Rinden fast aller Bäume. Selten ist irgend ein Pflanzentheil ganz frei von der einen oder andern dieser beiden Substanzen. Das Pectin kann sehr leicht in Gallertsäure übergehen, namentlich bewirken die Alkalien diese Umwandlung augenblicklich. Da man das Pectin erst nach der Gallertsäure kennen gelernt hat, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß viele Pflanzen oder Pflanzentheile, in welchen man diese Säure zu finden glaubte, viel-

leicht nur Pectin enthalten. Jedenfalls heischt die nahe Beziehung, in welcher beide zu einander stehen, die gemeinschaftliche Betrachtung derselben. Will man die Gallertsäure ganz leicht darstellen, so reibt man die Rüben oder Möhren mit einem Reibeisen zu Brei; man preßt den Saft aus und wäscht ihn zuletzt noch mit Wasser aus, indem man den Brei in einen Sack bringt. Würde man gypshaltiges Wasser anwenden, so bildet ein Theil der Gallertsäure eine im Wasser oder in kohlensauren Alkalien unlösliche Verbindung; diese aber läßt sich leicht wieder zersetzen mittelst eines kleinen Ueberschusses von kohlensaurem Natron, welches man dem Waschwasser zugiebt. Ist der Brei gehörig ausgewaschen, so zerrührt man ihn mit der 6 bis 8fachen Menge Wassers und setzt ungefähr ein Zehntel seines Gewichtes krystallisirtes kohlensaures Natron oder ein Fünfzigstel Aetzkali zu. Man läßt hierauf die Masse eine halbe Stunde kochen, filtrirt dann die kochende Flüssigkeit und fällt die Gallertsäure mittelst einer Säure; das Auswaschen derselben aber ist sehr schwierig. Man zersetzt daher lieber das gallertsaure Alkali durch sehr mit Wasser verdünntes Chlorcalcium; das erhaltene unlösliche Kalkpectat wird ausgewaschen und mit Wasser gekocht, dem zuvor etwas Salzsäure zugegeben worden, welche das Kalksalz zersetzt und die Gallertsäure frei macht. Zuletzt wird die abgeschiedene Säure noch mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Die Eigenschaft der Gallertsäure, von selbst eine Gallerte zu bilden, welche, indem sie ganz geschmacklos ist, ein sehr beträchtliches Quantum Wasser zurückhält, macht sie zu verschiedenen nützlichen Anwendungen geeignet. Setzt man nämlich zu dieser Substanz wohlschmeckende Stoffe, so liefert sie sehr erfrischende, angenehme Gelées, die sich ganz zum Genusse für Kranke eignen. Wir führen zu dem Ende das von Braconnot zur Bereitung der Gelées aus Gallertsäure gegebene Rezept hier an. Man nimmt 1 Th. gelatinöse Gallertsäure und 3 Th. destillirtes Wasser, gießt nach und nach so viel schwache Kali- oder Natronauflösung zu, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt; hierauf erhitzt man dieselbe und fügt drei Theile Zucker hinzu, wovon ein

Theil auf einer Zitrone abgerieben worden, dann noch etwas verdünnte Salzsäure und rührt die Masse um, die nun bald eine süße, mit Zitronenessenz aromatisirte Gelee liefert. Ganz auf ähnliche Weise kann man Vanille-, Orangeblüthen-, Nelken-, Muskat-, Zimmt-, Rosen-Gelee ꝛc. bereiten. Der mit Gewürzen versetzte Weingeist bildet mit gezuckertem gallertsaurem Kali ebenfalls angenehm schmeckende Gelees. Die Gallertsäure kann auch zu Limonaden und zu gelatinösen Konserven nützlich verwendet werden. Alle diese Präparate sind jedoch dem Schimmeln unterworfen, werden dagegen aber nicht sauer. Sie lassen sich bei allen Vergiftungsfällen als erweichende Gegengifte anwenden. Aus den Eigenschaften der gallertsauren Salze ergiebt sich, daß die auflöslichen fähig sind, die verderbliche Wirkung gewisser Mineralgifte und besonders der Blei-, Kupfer-, Zink-, Spießglanz- oder Queckſilbersalze aufzuheben. Allein so wirken sie nicht bei Vergiftungen durch Aetzsublimat, salpetersaures Silber oder Brechweinstein, denn die durch diese Salze gebildeten Niederschläge sind in überschüssiger Gallertsäure merklich auflöslich.

Gallertsaure Salze oder Pectate (Pectates.) Gallertsaures Kali, Natron und Ammoniak sind im Wasser löslich, allein sie werden selbst durch Salze im gallertförmigen Zustand gefällt, welche gar nicht auf sie einwirken. Kali und Natron liefern nach Braconnot mit den Auflösungen derselben einen aus basischen Pectaten dieser Basen bestehenden Niederschlag. Das Ammoniak wirkt nicht so und kann durch Alkohol aus dem neutralen Pectat abgeschieden werden. Das neutrale Ammoniakpectat wird durch Trocknen sauer, und erlangt nachher im Wasser seinen gelatinösen Zustand wieder. Diejenigen Basen, deren Carbonate im Wasser unlöslich sind, bilden auch mit Gallertsäure unlösliche Verbindungen. Das beste Verfahren, sie rein darzustellen, ist, wenn man sie aus neutralem gallertsauren Ammoniak durch doppelte Wahlverwandtschaft bereitet. Einige dieser Pectate sind etwas in den Solutionen gallertsaurer Alkalien auflöslich, wie z. B. das Antimon- Queckſilber, und Silberpectat, bei gallertsaurem Zink, Blei und Kupfer findet dieß nicht statt.

Gallertsaures Kali. Das neutrale Kalipectat erscheint nach dem Austrocknen als eine zersprungene gummiähnliche Masse. Es löst sich langsam im kalten Wasser auf und ist ganz geschmacklos. Wird es auf eine dunkelrothglühende Platte geworfen, so verwandelt es sich in humussaures Kali. In noch höherer Temperatur bläht es sich stark auf und hinterläßt dann ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle. Dieses Salz bildet, wie bereits erwähnt, mit dem Kali selbst wieder ein weniglösliches basisches Salz, indem seine Auflösungen durch Kalizusatz gefällt werden. Daraus erklärt sich, warum bei Bereitung der Gallertsäure durch Aetzkali, es durchaus erforderlich ist, einen Kaliüberschuß zu vermeiden. Das Kalipectat besteht in 100 Th. aus 85 Gallertsäure und 15 Kali. Das Atomgewicht der Gallertsäure scheint demnach 3343 zu seyn; da aber dieses Salz gewiß noch Wasser enthält, so ist wahrscheinlich dieses Gewicht etwas zu groß angenommen.

Gallertsaures Kupfer. Im hydratischen Zustand stellt es sich in gelatinösen grünen Klümpchen dar, auf welche weder das kalte oder warme Wasser, noch die schwache Essigsäure einwirken. Die verdünnte Salpetersäure bemächtigt sich der Basis und macht die Gallertsäure frei. Auf gleiche Weise wirken die übrigen starken Säuren. Aetzkali bemächtigt sich eines Theils dieser Säure, indem sie ein basisches Pectat hinterläßt.

Pectin. (Pectine.)

Braconnot, Ann. de Ch. et Ph. XLVII, 266 u. L, 381.

3140. Wir zählen hier, wie bereits erwähnt, eine neutrale Substanz auf, welche zu der Gallertsäure in ähnlicher Beziehung steht, wie die Kastaniensäure zu dem Saponin, oder vielleicht die Stearinsäure zu dem Stearin.

Es würde der organischen Chemie ein wesentlicher Dienst geleistet werden, durch eine gründliche Untersuchung des Pectins und der Gallertsäure, wodurch gezeigt werden könnte, auf welche Weise die erste sich in die zweite verwandelt;

denn offenbar gehören diese beiden Körper einer Gruppe an, welche wahrscheinlich noch sich vergrößern dürfte.

Seit langer Zeit schon weiß man, daß die Früchte eine gallertartige Substanz enthalten, allein deren Eigenschaften sind noch nicht näher untersucht worden. Vauquelin, der sie in der Rohrcassie (Cassia fistula) und in den Tamarinden fand, glaubte in der letzten Zeit, daß sie sich nicht wesentlich von der Gallertsäure unterscheide. John dagegen hielt sie für identisch mit dem Bassorin. Guibourt nannte ein aus dem gegohrenen Safte der Stachelbeeren erhaltenes Produkt Grossulin, und glaubte es sey dasselbe durch eine Veränderung dieses Saftes erst entstanden.

Der gallertähnliche Stoff kann aus allen Früchten mittelst Weingeist ausgeschieden werden, der denselben in Gallertform fällt. Man erhält aber z. B. aus frisch ausgepreßten Stachelbeeren nur ein geringes Quantum, wenn man den Weingeist spart; läßt man aber das Gemenge einen oder zwei Tage ruhig stehen, so gerinnt alle darin enthaltene schleimige Substanz zu einer zitternden Gallertmasse, welche nur allmählig ausgedrückt und mit verdünntem Weingeist gewaschen werden darf, um den Gallertstoff ziemlich rein zu liefern.

Getrocknet erscheint er in durchscheinenden häutigen Stücken, welche der Hausenblase sehr ähnlich sind. Wird die also getrocknete Gallerte in die ungefähr huntertfache Menge kaltes Wasser gelegt, so schwillt sie allmählig ausserordentlich auf, und wird zuletzt gänzlich darin aufgelöst, indem sie eine gleichartige, dem Stärkekleister ähnliche Gallerte bildet, ohne jedoch das Jod blau zu färben.

Kochendes Wasser scheint weniger als kaltes Wasser auf das getrocknete Pectin einzuwirken. Es löst sich bis zu einem gewissen Punkte auch in sehr schwachem kochenden Weingeist auf. Ist diese Gallertsubstanz vollkommen gereinigt, so röthet sie das Lackmus nicht. Die klebenden Eigenschaften des arabischen Gummis entbehrt sie fast ganz.

Ein Hauptcharakter dieser Substanz ist, daß sie gänzlich und fast augenblicklich schon durch die kleinste Menge eines fixen Alkalis in Gallertsäure verwandelt wird. Auch das

kohlensaure Kali verwandelt diese Substanz in Gallertsäure; dagegen entbehren das kohlensaure Natron, so wie das konzentrirte Aetzammoniak diese Eigenschaft.

Setzt man Kali oder Natron im Ueberschusse zu einer Pectinauflösung, so wird diese Schleimsubstanz gänzlich sogleich als basisches Alkali-Pectat gefällt.

Das Kalkwasser kann diesen Gallertstoff wenigstens zum Theil in Gallertsäure verwandeln.

Durch die auflöslichen Baryt- und Strontiansalze, durch essigsaures Blei, salpetersaures Kupfer und Queckſilber, schwefelsaures Nickel und endlich durch Chlorkobalt wird das Pectin als eine Gallertmasse gefällt, welche sich in verdünnter Salpetersäure auflöst. Galläpfelaufguß verändert sie dagegen nicht.

Der trocknen Destillation unterworfen liefert sie, ohne zu schmelzen, Brenzöl und ein saures Produkt, in welchem Braconnot kein Ammoniak fand.

Es bleibt als Rückstand viel Kohle, welche beim Verbrennen eine gelbliche Asche liefert, die aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, Eisenoxyd und phosphorsaurem Kalk besteht.

Wird das Pectin durch Salpetersäure behandelt, so liefert es Schleimsäure und Oxalsäure, aber kaum Spuren von Bittergelb.

Wird Salzsäure mit einer Auflösung dieser schleimigen Substanz erhitzt, so färbt sich die Flüssigket schön roth und es bildet sich ein flockiger rother Körper, der in Ammoniak unauflöslich ist.

Braconnot fand diese Substanz, die er näher untersuchte und Pectin nannte, in den Pflaumen, Aepfeln, Aprikosen und andern Früchten. Noch ist keine Analyse davon geliefert worden, welche übrigens ein großes Interesse darbieten würde. Man müßte versuchen, ob diese Substanz sich mit Bleioxyd verbinden könnte, denn es wäre möglich, daß dieses Oxyd sich mit dem Körper verbände, ohne daß er wie durch Kali und Natron in Gallertsäure verwandelt würde. Die so leichte Verwandlung des Pectins in Gallertsäure läßt vermuthen, daß das Pectin nur eine isomerische Modifikation

erleidet, oder daß es vielleicht nur Wasser verliert oder aufnimmt. Uebrigens wäre es auch möglich, daß sich sogar noch ein neuer Körper bildet, welcher der Aufmerksamkeit des Hrn. Braconnot entgangen wäre. Es würde also, wie bereits oben erwähnt worden, das Pectin zur Gallertsäure wie Stearin zur Stearinsäure sich verhalten.

Caincasäure. (Acide cahincique.)

François, Caventou und Pelletier, Journ. de Pharm. XVI, 465. Liebig, Ann. de Ch. et Ph. XLVII, 186.

3141. Diese Säure wurde erst neuerdings in der Rinde der Caincawurzel entdeckt, welche einer brasilianischen Pflanze aus der Familie der Rubiaceen angehört, und welche die Eingebornen gegen die Wechselfieber, Wassersucht und in einigen andern Krankheiten anwenden. Nachdem die Wurzel durch Alkohol ausgezogen und die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft worden, löst man den Rückstand in Wasser auf und fällt durch Kalk, bis die Auflösung keinen bittern Geschmack mehr zeigt; das erhaltene Kalksalz, welches sich absetzt, wird durch Sauerkleesäure zersetzt und liefert nun die Caincasäure, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wird.

Man kann diese Säure auch auf kürzerem Wege darstellen, indem man Salzsäure oder Essigsäure tropfenweise einem wäßrigen Dekokt der Caincawurzel zusetzt. Die Caincasäure setzt sich nach einigen Tagen langsam in kleinen Krystallen ab; sie ist jedoch sehr gefärbt und die Auflösung hält immer noch eine beträchtliche Menge davon zurück und zwar mit Hülfe des vorhandenen Farbstoffs.

Die Caincasäure löst sich nur in dem 600fachen Gewichte Wassers, und beinahe in derselben Menge Schwefeläther auf. Im Alkohol dagegen ist sie sehr löslich und die warm gesättigte Auflösung liefert beim Erkalten Krystalle, die als weiße, feine rosenförmig gruppirte Nadeln erscheinen, welche ganz geruchlos sind. Anfangs scheint sie ganz geschmacklos zu seyn, schmeckt aber hintennach sehr bitter. Bei 100° verliert sie etwas von ihrem Krystallwasser; wird sie aber

in einer Glasröhre über der Weingeistlampe geschmolzen, so erweicht sie und verkohlt sich, indem ein weißer Rauch fortgeht, während zugleich eine fein krystallinische feste Masse sich absetzt. Die sublimirten Produkte schmecken nicht mehr bitter und enthalten kein Ammoniak.

Die Schwefelsäure löst die Caincasäure auf und verkohlt sie sogleich. Die Salzsäure bewirkt ebenfalls eine Auflösung, erstarrt aber sogleich wieder damit zu einer gallertartigen Masse, welche sich im Wasser in weiße durchscheinende Flocken verwandelt, während der bittere Geschmack gänzlich verschwindet. Auf gleiche Weise verhält sich die Salpetersäure, und erzeugt bei sehr lange fortgesetzter Einwirkung eine gelbe bittere Substanz, ohne eine Spur von Sauerkleesäure. Im verdünnten Zustand löst sowohl die Salzsäure als die Salpetersäure kaum eine Spur von Caincasänre auf. Die konzentrirte Essigsäure löst sie schon in der Kälte auf und verwandelt sie unter Mitwirkung der Wärme in eine geschmacklose gelatinöse Masse.

Mit Kali, Ammoniak, Baryt und Kalk bildet die Caincasäure neutrale, im Wasser nnd Alkohol lösliche Salze. Die starken Säuren fällen daraus die Säure wieder; ihre wäßrigen Auflösungen krystallisiren nicht. Das Kalkwasser bildet in der Auflösung von neutralem caincasaurem Kalk einen reichlichen Niederschlag eines basischen, in kochendem Alkohol löslichen Salzes, woraus es sich aber beim Erkalten wieder in großen, weißen, sehr alkalischen Flocken absetzt.

Nach Liebig ist die Caincasäure zusammengesetzt aus

Kohlenstoff .	57,38
Wasserstoff .	7,48
Sauerstoff .	35,14
	100,00

Im krystallisirten Zustand enthält sie außerdem noch 9 Prozent Wasser, das sie bei 100° wieder verliert. Die wasserhaltige Säure würde demnach zusammengesetzt seyn aus

15 At. Kohlenstoff .	57,4
12 At. Wasserstoff .	7,5
3,5 At. Sauerstoff .	35,0
	99,9

Das Atomgewicht dieſer Säure iſt noch unbekannt; ſie muß daher noch näher unterſucht werden. Nächſt der Analyſe ſelbſt, die noch wiederholt werden ſollte, müßte auch der kryſtalliniſche Sublimat, welchen ſie in der Hitze liefert und der eine neue Brenzſäure zu ſeyn ſcheint, näher unterſucht werden. Auſſerdem wäre auch die Beſchaffenheit und die Erzeugungsart der, bei Behandlung der Caincaſäure mit ſtarken Säuren, ſich bildenden Gallerte ſorgfältig zu ſtudiren. Man weiß blos, daß ſie weiß, ſtyptiſch, unkryſtalliſirbar und unlöslich im Waſſer iſt; ſie löſt ſich in den Alkalien auf und durch Säure wird daraus wieder eine der Gallertſäure ähnliche Gallertſubſtanz gefällt, die aber in Alkohol löslich iſt, wodurch ſich beide Körper unterſcheiden. Zum Schluß bemerken wir noch, daß die Caincaſäure einige Ähnlichkeit, ſowohl hinſichtlich ihrer Eigenſchaften als ihrer Zuſammenſetzung nach, zu haben ſcheint.

Strychnosſäure.

Synon. Igaſurſäure. Lat. Acidum strychnicum. Franz. Acide strychnique.

Pelletier und Caventou, Ann. de Ch. et Ph. X, 169.

3142. Dieſe Säure, welche in ſehr naher Beziehung zur Aepfelſäure ſteht, wurde von Pelletier und Caventou entdeckt, welche ſie in verſchiedenen Strychnosarten fanden, wie z. B. in den St. Ignatzbohnen, den Brechnüſſen (nux vomica) und dem Schlangenholze. Anfangs wurde ſie Igaſurſäure genannt von dem malayſchen Namen der St. Ignatzbohnen. Caventou ſchlug erſt ſpäter vor, ihr den paſſendern Namen Strychnosſäure zu geben.

Um dieſe Säure darzuſtellen zieht man die St. Ignatzbohne oder die Brechnüſſe mit Schwefeläther aus, behandelt ſie hierauf mit Alkohol und dampft die Weingeiſtlöſung ab; zum Rückſtand giebt man Waſſer, filtrirt und digerirt dann die Flüſſigkeit mit Aetzmagneſia. Es bildet nun ein in der Kälte unlösliches Strychnat. Man wäſcht dieſes mit kaltem Waſſer aus, trocknet es hierauf und zieht das Strychnin durch kochenden Alkohol aus demſelben. Die rückſtändige

strychnossaure Magnesia wird in viel kochendem Wasser aufgelöst, schnell filtrirt und die Auflösung mit essigsaurem Blei versetzt; das gefällte strychnossaure Blei wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die durch dieses Verfahren erhaltene Auflösung von Strychnossäure liefert beim Abdampfen einen bräunlichen Syrup, aus welchem die Säure sich in harten krystallinischen Körnern absetzt. Sie schmeckt sehr zusammenziehend und sauer und löst sich in Wasser und Alkohol auf.

Strychnossaure Salze oder Strychnate (Strychnates.) Das strychnossaure Kali und Natron sind im Wasser und Alkohol sehr löslich. Auch das Barytstrychnat löst sich leicht im Wasser auf und setzt sich daraus wieder in Gestalt schwammähnlicher Auswüchse ab, wenn man die Auflösung abdampft.

Die Eisen-, Queckſilber- und Silbersalze erleiden durch neutrales strychnossaures Ammoniak keine Veränderung. Dieses Salz aber färbt die Kupfersalzlösungen und nach einiger Zeit bildet sich daraus ein hellgrüner im Wasser wenig löslicher Niederschlag, welchen Pelletier und Caventou als ein charakteristisches Zeichen von der Gegenwart der Strychnossäure ansehen.

Pilzsäure.

Synon. Lat. Acidum fungicum. Franz. Acide fungique.

Braconnot, Ann. de Chim. et Ph. LXXIX, 265 u. LXXXVII, 237.

3143. Braconnot fand diese Säure, welche einige Aehnlichkeit mit der Milchsäure hat, in vielen Pilzen und gewöhnlich mit Kali verbunden.

Kocht man den Saft aus dem Schwamm des Nußbaums, filtrirt und dampft ihn ab und behandelt den Rückstand mit Weingeist, so hinterläßt dieser pilzsaures Kali. Man löst es im Wasser auf und erzeugt durch doppelte Wahlverwandtschaft pilzsaures Blei. Letzteres Salz wird durch Schwefelsäure zersetzt, welche mit der zehnfachen Menge Wassers

verdünnt worden. Hierauf sättigt man die Pilzsäure durch Ammoniak und reinigt dann das erhaltene Salz durch wiederholtes Umkryſtalliſiren. Man verwandelt es nun aufs Neue in pilzsaures Blei und ſcheidet daraus wiederum die Säure, entweder mittelſt verdünnter Schwefelsäure oder durch Schwefelwaſſerſtoffgas ab.

Die Pilzsäure ſchmeckt ſehr ſcharf, kryſtalliſirt nicht und iſt zerfließlich.

Pilzſaure Salze oder Fungate (fungates). Das pilzſaure Kali und Natron ſind im Waſſer ſehr löslich, aber im Alkohol unlöslich und kryſtalliſiren nicht. Das Ammoniakſalz dagegen kryſtalliſirt leicht, wenn es einen Säureüberſchuß enthält, und zwar in 6ſeitigen Säulen, welche in der doppelten Gewichtsmenge Waſſers von 18° auflöslich ſind. Der pilzſaure Baryt, Kalk und das Magneſiafungat kryſtalliſiren. Das Barytſalz erfordert die fünfzehnfache und das Kalkſalz die achtzigfache Waſſermenge zur Auflöſung bei gewöhnlicher Temperatur. Das Thonerde- und Mangan-Fungat trocknen zu gummiähnlichen Maſſen ein. Das pilzſaure Zink kryſtalliſirt in vierſeitigen Säulen. Das Blei- und Silber-Fungat iſt im Waſſer unlöslich, löſt ſich aber in einem Säureüberſchuß leicht auf.

Equiſetſäure. (Acide equisétique.)

Braconnot, Ann. de Ch. et Ph. XXXIX, 10.

3144. Braconnot fand die Equiſetſäure mit Magneſia verbunden nebſt ſehr geringen Mengen von Kali und Kalk in den gewöhnlichen Schachtelhalmen (Equisetum fluviatile). Wahrſcheinlich exiſtirt ſie auch in andern Schachtelhalmarten.

Der ausgepreßte Saft der grünen Schachtelhalme wird zur Syrupsdicke abgedampft und die während der Operation ſich abſetzenden Salze werden herausgenommen. Der erhaltene Syrup wird mit kochendem Alkohol behandelt, und der Rückſtand im Waſſer aufgelöſt; zu der Auflöſung giebt man ſo lange eſſigſauren Baryt, bis ſich kein phosphorſaurer Baryt mehr niederſchlägt. Man ſondert nun die Flüſſigkeit vom Niederſchlage und gießt eſſigſaures Blei hinzu, wodurch ſich unlösliches equiſetſaures Blei bildet, welches

entweder durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die saure Flüssigkeit, die man nun bis zur Syrupdicke abraucht, liefert beim Erkalten Krystalle von Equisetsäure. Die kleine Menge des damit gemengten phosphorsauren Baryts und Kalks wird daraus abgeschieden, indem man sie in Alkohol auflöst. Um endlich den Farbstoff wegzuschaffen, gießt man zu der wäßrigen Auflösung der Säure etwas salpetersaures Blei, welches jenen fällt. Die Flüssigkeit wird hierauf filtrirt und essigsaures Blei zugesetzt, um wieder reines equisetsaures Blei zu erzeugen. Man darf jetzt nur aus dem sich niederschlagenden equisetsauren Blei die Säure ausscheiden.

Die Equisetsäure krystallisirt in strahlenförmig aneinander gruppirten Nadeln, welche luftbeständig sind. Sie schmeckt sauer, jedoch minder stark als die Weinsteinsäure. Im Wasser und Weingeist löst sie sich minder leicht auf als diese. Wird die wäßrige Auflösung durch Abdampfen etwas konzentrirt, so giebt sie krystallinische Krusten, welche sich, sobald man sie zerbricht, immer wieder erneuern. In der Hitze schmilzt sie anfangs und zersetzt sich dann, wobei ein Aufblähen statt findet; es bildet sich eine saure nicht krystallisirbare Flüssigkeit nebst etwas brenzlichem Oel.

Equisetsaure Salze oder Equisetate (Equisetates). Das equisetsaure Kali und Natron sind zerfließlich und krystallisiren nicht; dagegen ist das Ammoniakequisetat krystallisirbar. Der equisetsaure Baryt ist leicht löslich und wenn die Auflösung abgedampft wird, hinterläßt er einen weißen emailähnlichen Rückstand. Die Equisetate vom Kalk, Magnesia und Zink sind im Wasser sehr löslich und geben beim Abdampfen gummiartige Massen, welche an der Luft unveränderlich sind. Alle hier aufgeführten equisetsauren Salze sind im Alkohol unauflöslich. Die Equisetsäure fällt die Eisenoxydulsalze nicht, giebt aber mit Eisenoxydsalzen Niederschläge. Equisetsaures Blei und Queckſilberoxydul sind im Wasser und in der Essigsäure unlöslich, lösen sich aber in Salpetersäure auf. Das essigsaure Blei und das salpetersaure Queckſilberoxydul bilden mit der wäßrigen Auflösung der Säure weiße käsige Niederschläge, welche sich in einem Ueberschusse von

Salpetersäure auflösen. Ist die Equisetsäure rein, so trübt sie weder salpetersaures Blei noch Silber, während diese Salze aber durch equisetsaures Kali gefällt werden. Auf gleiche Weise verhält sich Zinnchlorür. Das Kupferequisetat ist fast unlöslich; man erhält es leicht durch doppelte Wahlverwandtschaft. Wird es aus verdünnten Auflösungen gefällt, so ist der erhaltene Niederschlag krystallinisch körnig und sehr schön glänzend bläulich grün.

Unter allen Säuren, welche ich, weil sie noch nicht hinreichend genau gekannt sind, ohne bestimmte Ordnung in diesem Kapitel hier aufführe, ist gewiß die Equisetsäure einer ganz besondern Aufmerksamkeit werth. Sie steht der Weinsteinsäure oder Chinasäure so nahe, daß eine Analyse derselben, die ihre Natur näher bestimmte, gewiß zu interessanten Resultaten führen würde.

Grünsäure. (Acide verdeux und verdique.)

Runge, Resultate chemischer Untersuchungen der Cynareen, Eupatorinen, Radiaten ꝛc. Breslau 1828.

3145. Runge fand in vielen Pflanzenfamilien eine Säure, welche er Grünsäure nennt, wegen der Eigenschaft, sich an der Luft grün zu färben, indem sie eine andere mehr sauerstoffhaltige Säure bildet. Berzelius schlug vor, die erste dieser Säuren grünliche Säure (Acide verdeux) zu nennen, und dagegen den Namen Grünsäure derjenigen zu geben, welche durch Absorption von Sauerstoff aus der ersteren Säure sich bildet.

Die grünliche Säure findet sich in den Cinarocephalen, Eupatorinen, Cichoreen, Valerianeen, Caprifolien und in mehreren Umbelliferen und Plantagineen. Man nimmt hierzu die Wurzel der Scabiosa succisa, die man pulverisirt, nachdem sie zuvor von den Fasern befreit und getrocknet worden, und zieht sie mit Alkohol aus. Die Flüssigkeit wird konzentrirt und Schwefeläther dazu gegeben. Die hierdurch gefällten Flocken werden im Wasser wieder aufgelöst und zu dieser Auflösung essigsaures Blei gegeben, welches einen Niederschlag liefert, der durch Schwefelwasserstoff behandelt wird. Die grünliche Säure wird nun frei und bleibt im Wasser

aufgelöst, woraus man es durch Abdampfen als gelbe an der Luft unveränderliche Masse erhält.

Das grünlichsaure Ammoniak oder jedes andere grünlichsaure Alkali färbt sich, der Luft ausgesetzt, nach und nach grün, indem es Sauerstoff absorbirt. Die Säuren fällen dann die Grünsäure daraus rothbraun. Die grünlichsauren Salze der zweiten Abtheilung und die der folgenden Abtheilungen sind gelb.

Alle grünsauren Salze sind grün und enthalten nach Runges Analyse einen Antheil Sauerstoff mehr als die grünlichsauren Salze. Diese Thatsachen alle sind so merkwürdig, daß es äußerst wünschenswerth wäre, neue und sorgfältige Untersuchungen darüber angestellt zu sehen.

Kapitel VII.

Methylen und dessen Verbindungen.

3146. Die Körper, welche wir nun studiren wollen, besitzen viele Eigenschaften, welche sie dem Ammoniak nahe stellen; sie unterscheiden sich wesentlich von den oben betrachteten Säuren, denn sie spielen die Rolle sehr kräftiger Basen. Ihre einfachere Mischung, es sind nämlich Kohlenwasserstoffe, würde uns berechtigt haben, sie in diesem Buche an die Spitze der organischen Verbindungen zu stellen; in gewisser Beziehung würden sie auch dort eine geeignetere Stelle gefunden haben, denn die nähere Betrachtung derselben giebt viel Aufschluß über die Zusammensetzung der Säure selbst.

Wir werden zeigen, daß diese Kohlenwasserstoffe saure Salze bilden, welche alle bekannten Eigenschaften der organischen Säuren besitzen. In Folge dieses Vergleichs habe ich schon 1828 in meinen Vorlesungen am Collége de France die Ansicht auszusprechen gewagt, daß die organischen Säuren als saure Salze betrachtet werden könnten, welche Kohlenwasserstoffe von verschiedener Mischung zur Basis haben. Durch die neuern Versuche Mitscherlichs, von denen weiter unten die Rede seyn wird, wurde auch dargethan, daß die Benzoesäure wirklich als ein Bicarbonat des Doppeltkohlenwasserstoffs (494) betrachtet werden kann. Ohne nun gerade diese Meinung zu schnell anzunehmen, erlaube ich mir doch zu bemerken, daß sie wenigstens als Beweis dient, daß ein berühmter Chemiker keinen Grund dazu hatte, diese Ansicht, die ich immer noch zu vertheidigen mir getraue, als ungereimt zu erklären. (Berzelius Traité de Chimie V, 18.)

Nach der Ansicht von Berzelius ist eine organische Säure ein Körper, von dessen Natur man sich schon einen richtigen Begriff machen kann, wenn man bloß die bisher aufgezählten Eigenschaften derselben berücksichtigt. Ich bin jedoch anderer Meinung, denn wenn man auch fortfährt die

Säuren wie bisher zu betrachten und man durch ein solches Studium derselben die verschiedenen Eigenschaften dieser Körper genau kennen lernt, so muß man doch auch zugeben, daß diese Betrachtungsweise uns die wahre Natur derselben nicht enthüllt. Wenn ich eine Meinung hierüber aufstelle, so beabsichtige ich hierdurch, entweder weitere Untersuchungen zu veranlassen, oder auf irgend eine zufällig sich darbietende Reaction aufmerksam zu machen, welche früher oder später vielleicht noch die Frage lösen wird.

Die Kohlenwasserstoffe bilden saure Salze, deren Zahl wahrscheinlich in der Folge noch sehr beträchtlich sich vermehren wird, und die nothwendigerweise in unmittelbarer Verbindung mit den eigentlichen organischen Säuren betrachtet werden müssen. Man hätte bisher schon diese Körper zusammen stellen können, ich wollte aber dem angenommenen Klassifikationssystem treu bleiben, welches darin besteht, um ein Radikal alle diejenigen Verbindungen zu gruppiren, welche es bilden kann. Es werden demnach diese sauren Salze hier bei den ihnen entsprechenden neutralen Salze betrachtet werden.

Es ist hier noch zu erinnern, daß diese Substanzen in solcher Beziehung schon im dritten Kapitel dieses Bandes betrachtet worden sind, weshalb ich nicht mehr darauf zurückkomme. Ich werde hier diese Körper als solche beschreiben, für die ich sie ansehe, nämlich als Kohlenwasserstoffe, die fähig sind innige Verbindungen mit den Säuren einzugehen, und die sonach die Rolle der Mineralbasen und besonders die Rolle des Ammoniaks spielen.

Diese Kohlenwasserstoffe sind, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung merkwürdig:

$C^4 H^4$ Methylen
$C^8 H^8$ Doppelt-Kohlenwasserstoff
$C^{16} H^{16}$ Kohlenwasserstoff.
$C^{20} H^{16}$ Zitren. Zitronenöl.
$C^{40} H^{32}$ Thereben. Terpenthinöl.
$C^{40} H^{16}$ Naphtalen oder Naphtalin.
$C^{60} H^{24}$ Paranaphtalen.
$C^{24} H^{12}$ Benzen oder Benzin.

Die Lücken, welche noch zwischen diesen verschiedenen Formeln bleiben, so wie die vielen Isomerien, welche sie darbieten, sind ein Beweis, daß die Zahl der Kohlenwasserstoffe sich noch sehr vermehren wird, und daß sie eigentlich diejenigen Verbindungen sind, welche die Grundlage der ganzen organischen Chemie bilden werden.

Derjenige Kohlenwasserstoff, welchen wir hier zuerst betrachten wollen, verdient diese Stelle sowohl hinsichtlich seiner einfachen Zusammensetzung, als auch wegen der netten Erscheinungen die er darbietet.

Methylen. (Méthylène.)

Philipp Taylor, Philosophical Journal 1812. Colin, Ann. de Ch. et Ph. XII, 206. Döbereiner, Schweigg. Journ. XXXII. 487. Macaire und Marcet Sohn Bibl. univers. XXIV, 126 u. Schw. J. IL, 548. Liebig, Ann. d. Pharm. V, 25. Dumas und Peligot, Erdmann und Schw. Seidel Journ. f. p. Ch. III, 369.

3147. Die zahlreichen und merkwürdigen Produkte, die sich bei der Destillation des Holzes bilden, wurden in der letzten Zeit durch mehrere Chemiker untersucht. Unter diesen Produkten existirt eines, welches man unter den verschiedenen Namen brenzlicher Holzäther, brenzlicher Holzgeist, Holzessiggeist aufführte. Dumas und Peligot, deren Arbeit wir hier benützen, fanden, daß dieser Körper alle Eigenschaften eines wahren Alkohols besitzt, der mit dem gewöhnlichen Alkohol isomorph ist.

Der Holzgeist ist in dem wäßrigen Theil der Destillationsprodukte des Holzes enthalten. Nachdem dieser abgegossen worden, um den nicht aufgelösten Theer abzusondern, wird er in den Fabriken destillirt, um wenigstens einen Theil des darin aufgelösten Theers abzuscheiden. In der zuerst übergegangenen Flüssigkeit ist der Holzgeist enthalten. Man sammelt daher die ersten zehen Liter, welche jedes zur Destillation verwendete Hektoliter liefert, und unterwirft dieses rohe Produkt wiederholten Rektificationen, gerade wie bei der Konzentration des Branntweins. Um die Arbeit abzukürzen, kann man, nachdem die erste Rectifikation gemacht wor-

den, gebrannten Kalk in das Destillirgefäß bringen, der das Wasser zurückhält, ohne den Holzgeist zu verändern.

Das rohe Produkt, so wie man es in den Holzessigfabriken erhält, wenn ganz auf die gewöhnliche Weise gearbeitet wird, enthält flüchtiges Oel, essigsaures Ammoniak und eine an der Luft sehr leicht sich braun färbende Substanz. Alle diese Stoffe verschwinden wenn die Flüssigkeit gehörig über Kalk rektifizirt wird. Man erstaunt bei der ersten Destillation über die große Menge Ammoniak, welche sich beim Hinzugeben des Kalkes entbindet.

Der Holzgeist ist rein, wenn er sich an der Luft nicht mehr färbt, mit Wasser sich, ohne trüb zu werden, in allen Verhältnissen mischt, mit salpetersaurem Queckſilberoxydul einen schwarzen Niederschlag bildet und auf die farbigen Reactionspapiere durchaus nicht mehr reagirt. Besitzt er diese Eigenschaften, so kann er nur noch Wasser enthalten, welches ihm durch Kalk entzogen werden kann.

Da der Siedepunkt des Holzgeistes sehr niedrig ist, so lassen sich alle Rektifikationen leicht im Marienbad vornehmen, und es ist aus diesem Grunde leicht begreiflich, daß man mittelst einfacher Destillationen fast alle Substanzen abscheiden kann, welche den Holzgeist begleiten; er hält blos noch etwas Wasser zurück, welches nur durch gebrannten Kalk weggeschafft werden kann.

Zur Vervollständigung dieser allgemeinen Bemerkungen wollen wir noch die spezielle Behandlung eines Quantums Säure anführen, wie solche in der Holzessigfabrik zu Choisy-le-Roi vorgenommen worden. Es wurden nämlich über freiem Feuer 4 Hektoliter gehörig dekantirte Säure destillirt, und davon ungefähr 30 Liter der zuerst kondensirten Produkte aufgefangen. Diese Flüssigkeit war sehr sauer und zeigte Null auf dem Aräometer. Sie war gelblich, etwas trüb und hatte kein freies Oel.

Als sie mit gelöschtem Kalk gemengt wurde, entband sich viel Ammoniak. Sie wurde hierauf im Marienbad destillirt und die erhaltene Flüssigkeit unmittelbar wieder im Wasserbad über neuen Kalk abgezogen. Das Produkt dieser zweiten Rektifikation kochte bei 90° C. und brannte wie schwa-

cher Alkohol. Nach einigen Tagen hatte diese Flüssigkeit ein rothbraunes Pulver abgesetzt, welches man entfernte.

Da dieses Liquidum noch viel freies Ammoniak enthielt, so wurde sie mit Schwefelsäure gesättigt, und setzte nun sogleich Theer ab, der sie trübte. Das Ganze wurde nun aufs Neue im Marienbad destillirt, wobei man das Produkt ungefähr in zwei Hälften theilte, von denen die erste bei 70° und die zweite bei 80° kochte; beide wurden durch Wasser getrübt.

Zwei Rektifikationen mit einem Gewichte Aetzkalkpulver, welches dem der Flüssigkeit gleich kam, lieferten nun den reinen Holzgeist. Aus diesem Versuche kann man nun schließen, daß die wäßrigen Destillationsprodukte des Holzes fast ein Prozent Holzgeist enthalten, denn bei einem Versuch, bei welchem starker Verlust statt fand, wurde ungefähr $\frac{1}{200}$ davon erhalten.

Dieses Verhältniß wird sich noch am genausten durch ähnliche Proben ausmitteln lassen, wie diejenigen sind, deren man sich zur Prüfung des Alkoholgehaltes der Weine bedient; allein man weiß, daß die Resultate variiren nach den verschiedenen Umständen, unter welchen die Destillation vorgenommen wird.

Offenbar wird hierzu der Apparat von Cellier-Blumenthal zur Rektifikation dieses Geistes am vortheilhaftesten anzuwenden seyn, indem er die verschiedenen oben beschriebenen Behandlungen wahrscheinlich entbehrlich machen wird.

In Ermanglung eines solchen Apparats kann man sich jedoch mit einer gewöhnlichen Destillirblase ein reines Produkt verschaffen, wenn man das angegebene Verfahren befolgt, oder wenigstens doch auf ähnliche Weise operirt. Die Folge wird lehren, ob der Holzgeist in Frankreich als ein Handelsprodukt betrachtet zu werden verdient, und ob es sich verlohnt, zur Rektifikation desselben sich so einzurichten, wie man dieß behufs der Weindestillation thut.

Die Entdeckung des Holzgeistes verdanken wir Philipp Taylor. Er fand ihn 1812, machte aber seine Betrachtungen hierüber erst im Jahre 1822 gelegentlich in einem Briefe an die Redaktion des Philosophical Journal bekannt.

3148. Wir betrachten den Holzgeist als ein Bihydrat des Methylens. Den Namen Methylen, der von methy und yle, Holz und Wein abgeleitet wurde, gab man einem Radikal, dessen Annahme unvermeidlich ist, wenn man alle die im Folgenden noch zu beschreibenden Verbindungen einer gemeinschaftlichen Theorie unterordnen will. Dieses Radikal ist ein Kohlenwasserstoff und zwar der einfachste von allen, denn in jedem Volum enthält er ein Volum von jedem seiner Elemente, wonach er zusammengesetzt wäre aus

4 At. Kohlenstoff	= 153,05	oder	85,95
4 At. Wasserstoff	= 25,00		14,05
	178,05		100,00

Das Methylen, der Doppeltkohlenwasserstoff und der Kohlenstoffwasserstoff Faraday's würden sonach drei isomerische Körper seyn, in welchen die Zahl der Elementaratome je durch Verdopplung zunimmt, indem das erste C H, der zweite $C^2 H^2$ und der dritte $C^4 H^4$ enthält.

Man hat das Methylen zwar noch nicht aus den erwähnten Stoffen rein darstellen können, allein offenbar ist dieses Gas von mehreren Chemikern, welche die aus der Zersetzung organischer Körper erzeugten Gase näher untersucht haben, bemerkt worden. Es ist auch ein Gegenstand, welcher wohl verdiente aufs Neue untersucht zu werden.

3149. Methylen-Bihydrat oder Holzgeist. Der Holzgeist ist ein farbloses leichtflüssiges Liquidum von eigenthümlichem Geruche, der zugleich an den Weingeist und Essigäther erinnert. Er brennt fast ganz wie Alkohol und kocht bei 66,5° unter einem Luftdrucke von 0,761 Meter. Seine Tension ist sehr groß und das spez. Gewicht bei 20° Temp. gleich 0,798, d. h. es ist dem des reinen Alkohols beinahe gleich.

Im fast reinen Zustand ist er schwierig zu destilliren, selbst im Marienbad, wegen der beständigen Stöße, welche er erleidet, mag nun die Flüssigkeit allein oder mit gebranntem Kalk zugleich in der Retorte sich befinden. Die Rectifikation ist, wenn der Holzgeist sich dem reinen Zustande nähert, nur dann ausführbar, wenn man 30—40 Grammen Quecksilber in die Retorte giebt. Dieses Metall vertheilt die

Wärme regelmäßig, dadurch wird das Stoßen vermieden und das Kochen findet gleichförmig statt.

Die Dichtigkeit seines Dampfes beträgt 1,120. Durch die Analyse erhielt man für seine Mischung folgende Formel:

4 At. Kohlenstoff	153,05	oder	37,97
8 At. Wasserstoff	50,00		12,40
2 At. Sauerstoff	200,00		49,63
	403. 5		100,00

Die Dichtigkeit des Holzgeistdampfes stimmt mit dieser Formel ganz überein, wie aus folgender Formel zu ersehen ist:

4 Vol. Kohlenstoff	1,6864
8 Vol. Wasserstoff	0,5504
2 Vol. Sauerstoff	2,2052
	4,4420

$$\frac{4{,}4420}{4} = 1{,}1105$$

Demnach enthält jedes Volum Holzgeist ein Volum Kohlenstoff, zwei Volume Wasserstoff und ein halbes Volum Sauerstoff. Sieht man den Holzgeist für ein Methylen-Bihydrat an, so würde er ein Volum Wasserdampf und ein Volum Methylen enthalten, welche beide in ein einziges Volum verdichtet sind, oder sonach wäre jenes zusammengesetzt aus:

1 At. Methylen	178,05	44,17
4 At. Wasser	225,00	55,83
	403,05	100,00

Der Holzgeist verhält sich unverändert im Kontakte mit der Luft, wenn er z. B. in einer schlecht verkorkten Flasche sich befindet; bringt man aber den Holzgeistdampf mit Luft und fein zertheiltem Platin oder sogenanntem Platinschwarz zusammen, so entwickelt sich viel Wärme und Ameisensäure wird gebildet, während der Weingeist unter gleichen Umständen, wie bekannt, sich in Essigsäure verwandelt.

Am leichtesten geht dieser Versuch, wenn man eine oben offene Glocke auf einem mit destillirten Wasser gefüllten Teller stellt. Man vertheilt in einige Schälchen 15—20 Grammen Platinschwarz und stellt den Holzgeist in einem gewöhnlichen Kelchglase mit dem Platinschwarz zugleich unter dieselbe Glocke. Der Holzgeistdampf verbreitet sich nun bald unter der Glocke und die Reaction findet in dem Maaße statt, als das Gemenge von Dampf und Luft mit dem Platinschwarz in Be-

rührung kommt. Die Dämpfe verdichten sich nun in Menge an den Wänden der Glocke und rinnen herab in den Teller, wodurch das darauf befindliche Wasser allmählig sauer wird. Der Holzgeist widersteht dieser Art von Oxydation leichter noch als der Alkohol, giebt man aber immer neue Mengen desselben in das Glas nach, so erhält man doch nach einigen Tagen eine ziemlich saure Flüssigkeit, in der die Ameisensäure leicht erkannt wird.

Es ist jetzt ganz sicher ausgemittelt, daß der Weingeist sich unter gleichen Umständen in Essigsäure verwandelt, indem nämlich auf Kosten seines Wasserstoffs Wasser gebildet, und gleichzeitig soviel Sauerstoff gebunden wird, als der Wasserstoffmenge entspricht, die er abgegeben hat. Dieselbe Theorie erklärt auch die Umwandlung des Holzgeistes in Ameisensäure. Verliert nämlich der Holzgeist seinen Wasserstoff gänzlich bei dieser Reaction, so beträgt der Sauerstoff, welcher ihn ersetzen muß, genau so viel, daß das Methylenbihydrat in wasserhaltige Ameisensäure verwandelt wird, wie es die folgende Formel zeigt

$$C^4 H^4, H^4 O^2 + O^4 = C^4 H^2 O^3, H^2 O + H^4 O^2$$

Es verliert der Holzgeist also vier Volum Wasserstoff und nimmt dagegen 2 Volum Sauerstoff, welches ganz mit der Substitutionstheorie übereinstimmt.

Wenn man, statt den Holzgeist der langsamen Einwirkung der Luft und des Platinschwarzes auszusetzen, ihn tropfenweise auf dieses gießt, so wird er glühend, gerade wie wenn man mit gewöhnlichem Weingeist operirt. In diesem Falle brennt der Holzgeist und erzeugt Kohlensäure in Menge. Das Platinschwarz wirkt hier blos entzündend und die Produkte sind hier ganz dieselben, welche der Holzgeist liefert, wenn er durch irgend ein Mittel an offner Luft entzündet wird. Das Chlor wirkt minder heftig auf den Holzgeist als auf den Weingeist, denn wenn man Holzgeist in eine mit trocknem Chlor gefüllte Flasche gießt, so findet fast gar keine Erwärmung statt und die Einwirkung geht selbst unter dem Einflusse des Sonnenlichtes nur sehr langsam von Statten.

Läßt man Chlor im Schatten auf den Holzgeist einwirken und zwar indem man die Flüssigkeit gelinde erhitzt, so

reagiren beide nur schwierig und langsam auf einander. Man muß die Substanz sehr oft in einem Strom von Chlor destilliren, so daß die Bildung von Salzsäure endlich nicht mehr statt findet.

Durch die Einwirkung des Chlors erhält man zwei ihrer Flüchtigkeit nach sehr verschiedene flüssige Produkte; das minder flüchtige verbindet sich mit Ammoniak und bildet einen krystallisirbaren Körper.

Destillirt man eine Auflösung von Chlorkalk mit Holzgeist, so erhält man gewöhnliches Chloroform. Der Versuch ist ebenso leicht als mit Alkohol oder Aceton. Man löst ein Pfund guten Chlorkalk in Wasser auf, dekantirt dann die Flüssigkeit sorgfältig und giebt sie mit einer Unze Holzgeist in eine Retorte und erhitzt diese. Die Reaction beginnt bald und man erhält in dem Rezipienten eine ölige Flüssigkeit, welche unreines Chloroform ist. Dieses wird von dem darüber stehenden Wasser durch Dekantiren getrennt, und nachdem man es hierauf einige Zeit lang mit konzentrirter Schwefelsäure geschüttelt hat, rektifizirt man es über fein pulverisirten Ätzbaryt.

Die Säuren wirken auf den Holzgeist ganz eigenthümlich ein, wie im Folgenden ausführlich gezeigt werden wird. Die oxydirenden Säuren, wie z. B. die Salpetersäure, wirken auf den Holzgeist, im Vergleich zu der Reaction, welche sie auf den Weingeist üben, nur sehr schwach ein. Man kann ein Gemenge von gewöhnlicher Salpetersäure und Holzgeist miteinander destilliren, ohne daß beide auf einander einwirkten, außer gegen Ende der Destillation.

Die reine Salpetersäure hat dagegen in der Wärme eine sehr lebhafte Wirkung auf diesen Körper. Es bildet sich eine Menge salpetrigsaurer Dämpfe und viel Ameisensäure.

Der Holzgeist löst Kali und Natron auf. Diese Auflösungen verhalten sich wie diejenigen, welche der Alkohol liefert; sie färben sich an der Luft.

Der Baryt übt eine ganz besondere Wirkung. Höchst konzentrirter Holzgeist erhitzt sich immer stark, wenn man ihn mit dieser Basis in Berührung bringt; er löst sie auf und bleibt

großentheils mit ihr verbunden. Derjenige Theil, welcher sich im Wasserbad davon abdestilliren läßt, hat weder Geruch, noch ist er wie der Holzgeist zusammengesetzt.

Bringt man eine Auflösung von Kali in Holzgeist mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so bildet sich ein ähnliches Produkt, wie Zeise unter dem Namen Hydroxanthonsäure beschreibt.

Der Holzgeist wirkt auf die Salze als Auflösungsmittel ungefähr wie der Alkohol; er fällt die schwefelsauren Salze aus ihren Auflösungen. Behandelt man diesen Körper wie den Alkohol bei Bereitung des Knallsilbers, so erhält man wirklich dieses Präparat, allein weniger als mit Alkohol und ohne lebhafte Reaction.

Der Holzgeist löst die Harze vollkommen auf, und da er flüchtiger als der Alkohol ist, so eignet er sich ganz vorzüglich zur Bereitung der Firnisse. Es ist daher auch kein Zweifel, daß er bei dieser technischen Anwendung den Alkohol meist ersetzen wird, besonders wenn der Preis des letztern bedeutend ist.

Für solche Körper, welche zur Auflösung sehr wasserstoffhaltige Lösungsmittel bedürfen, eignet sich der Holzgeist weniger als der Alkohol. Dagegen löst er leichter als dieser die sauerstoffreichen Körper auf. Man kann also, indem man das Wasser, den Holzgeist, Alkohol und Äther neben einander stellt, sich einen vollkommen richtigen Begriff von dem Rang und dem Streben eines jeden dieser Körper machen. Es leuchtet auch ein, daß der Holzgeist vortheilhaft bei der Analyse organischer Körper anzuwenden seyn wird.

3150. Methylenhydrat. Destillirt man ein Gemenge von 1 Theil Holzgeist mit 4 Th. konzentrirter Schwefelsäure, so treten ganz dieselben Erscheinungen auf, welche die Destillation eines Gemisches von Weingeist und konzentrirter Schwefelsäure darbietet. Das Gemisch wird braun und zuletzt schwarz, bläht sich aber nicht so stark auf, als die mit gewöhnlichem Alkohol bereiteten Gemische.

Von dem Augenblick an, wo das Kochen beginnt, bis zu Ende der Reaction entbindet sich sehr viel Gas, in welchem man die Anwesenheit der Kohlensäure und schweflichten

Säure leicht entdeckt. Um diese beiden Körper wegzuschaffen, muß man das Gas 24 Stunden lang mit Aetzkalistückchen in Berührung lassen. Zuletzt bleibt dann noch ein nicht saures Gas als Rückstand, das sich gänzlich im Wasser auflöst, einen ätherähnlichen Geruch besitzt und fast wie Alkohol brennt. Dieses Gas, welches man Methylenhydrat genannt hat, verhält sich zu dem Holzgeist gerade wie der Schwefeläther zum Alkohol; es hat nämlich das Methylenbihydrat die Hälfte seines Wassers verloren, um das gasförmige Hydrat zu bilden, gerade wie der Alkohol die Hälfte seines Wassers verloren hat, um den gewöhnlichen Aether zu bilden.

Nach dem Resultat der eudiometrischen Analyser, welche beweisen, daß dieses Gas das 3fache seines Volums Sauerstoff erfordert, und sein doppeltes Volum Kohlensäure liefert, könnte man verleitet werden, es für Doppeltkohlenwasserstoff zu halten. Berücksichtigt man aber sein spezifisches Gewicht, welches 1,61 ist, so muß man annehmen, daß das Methylenhydrat wirklich besteht aus

2 Vol. Kohlenstoffdampf	0,8432
2 Vol. Wasserstoff	0,1376
1 Vol. Wasserdampf	0,6200
	1,6008

Dieser bietet ein höchst sonderbares Beispiel von Isomerie dar, denn er ist genau wie der Alkohol zusammengesetzt und besitzt auch genau dessen Dichtigkeit. Es ist also in beiden Körpern die stöchiometrische Zahl und die Verdichtung der Atome ganz gleich, folglich kann aber dann die Anordnung der Atome nicht dieselbe seyn, weil ihre Eigenschaften so sehr verschieden sind.

Die hier aufgestellte Theorie erklärt diesen Unterschied vollkommen. Beide Körper enthalten ein Volum Wasserdampf, aber der Wasserstoff und Kohlenstoff, welche ein einziges Volum Doppeltkohlenwasserstoff im gewöhnlichen Alkohol bilden, repräsentiren zwei Volum eines andern Kohlenwasserstoffs in dem neuen Gas, nämlich zwei Volume Methylen.

Der Alkohol und das Methylenhydrat bieten sonach den Physikern eine sehr gute Gelegenheit dar, zwei gleich zusam-

mengesetzte, aber mit sehr verschiedenen Eigenschaften begabte Körper vergleichungsweise studiren zu können. Beide Körper können in bedeutender Quantität rein dargestellt werden und man kann auch, behufs der Forschung ihres Verhaltens gegen Licht und Wärme, leicht mit ihnen experimentiren.

Betrachtet man die Zusammensetzung des Methylenhydrats von diesem Gesichtspunkt aus, so würde es bestehen aus.

4 At. Kohlenstoff	153,05	oder	52,68
6 At. Wasserstoff	37,50		12,90
1 At. Sauerstoff	100,00		34,42
	290,55		100,00
1 At. Methylen	178,05	oder	61,28
2 At. Wasser	112,50		38,72
	290,55		100,00

Endlich enthält jedes Volum von diesem Gase zwei Volume Methylen auf ein Volum Wasserdampf.

Das Methylenhydrat ist ein farbloses Gas, das nach Aether riecht und mit blasser Farbe wie der Alkohol brennt. Bis 16° erkaltet, wird es noch nicht liquid. Das Wasser löst ungefähr das 37fache seines Volums bei 18° auf und erlangt dadurch einen ätherähnlichen Geruch und pfefferartigen Geschmack. Der Alkohol löst mehr davon auf, und ebenso verhält es sich mit dem Holzgeist. Die Schwefelsäure löst viel von diesem Gase auf, bei Verdünnung mit Wasser läßt sie es aber wieder fahren.

Methylensalze, welche durch Wasserstoffsäuren gebildet werden.

3151. Läßt man das Methylenbihydrat auf die Wasserstoffsäuren wirken, so entstehen neue Verbindungen, welche dem Hydrochlor- und Hydriodäther ꝛc. vollkommen ähnlich sind. In jedem Volum dieser Verbindungen existirt nach der hier aufgestellten Theorie auf ein Volum Säure ein Volum Methylen, so daß das Wasser, welches das Bihydrat des Methylens bildet, sich während der Reaction abscheidet und frei wird.

Diese Körper, so wie die Aetherarten, denen sie entsprechen, sind vollkommen neutral. Sie sind sehr beständig und

widerstehen nicht nur der Einwirkung des Wassers, sondern auch der der starken Basen, wie z. B. dem Kali, Natron und Ammoniak. Selbst die empfindlichsten Reagenzien können die Gegenwart der darin befindlichen Säuren nicht nachweisen, so lange man die Verbindung nicht zerstört hat, indem man sie entweder verbrennt, oder bis zur Rothglut erhitzt.

Chlorwasserstoffsaures Methylen. Diese Verbindung entspricht ganz dem Salzäther, allein sie wird nicht ganz auf dieselbe Weise bereitet. Die bequemste Bereitungsart besteht darin, daß man ein Gemenge von 2 Theilen Kochsalz, 1 Th. Holzgeist und 3 Th. konzentrirter Schwefelsäure erhitzt. Bei gelinder Wärme erhält man ein Gas, welches man über Wasser auffangen kann und welches reines chlorwasserstoffsaures Methylen ist. Das Wasser hält die Dämpfe verschiedener Produkte zurück, die sich zufällig entbinden können und die theils Holzgeist, theils Methylenhydrat und schweflichte Säure sind.

Versucht man dieses Gas zu kondensiren, so erhält man bei 18° unter Null noch keine Spur eines flüssigen Produktes; vielleicht aber ist es möglich, dasselbe bei noch niedrigerer Temperatur liquid zu machen.

Das chlorwasserstoffsaure Methylen ist ein farbloses Gas von ätherischem Geruch und zuckersüßem Geschmack; es brennt mit einer in der Mitte weißen und an den Rändern grünen Flamme; das Wasser absorbirt 2,8 seines Volums, bei einer Temperatur von 16° und bei einem Luftdruck von 0,765 Meter.

Das chlorwasserstoffsaure Methylen ist sowohl als Gas, als auch wenn es vom Wasser absorbirt worden, ein vollkommen neutraler Körper, der weder auf Lackmus noch auf salpetersaures Silber reagirt und in dieser doppelten Beziehung dem Salzäther vollkommen gleich kommt.

Sein spez. Gewicht ist 1,736 und aus der Analyse ging hervor, daß es 1 Volum Methylen enthält. Da die Dichtigkeit der Salzsäure gleich 1,2474 ist, so muß der hier besprochene Körper aus einem Volum Methylen und einem Volum Salzsäure bestehen, welche beide sich zu einem einzigen Volum verdichtet haben. Dieß würde dann geben:

1 Vol. Methylen	0,4904
1 Vol. Salzsaures Gas	1,2474
	1,7378

Die Zusammensetzung dieses Körpers kann also auf folgende Weise festgestellt werden:

4 At. Kohlenstoff	153,05	oder	24,17
6 At. Wasserstoff	37,50		5,92
2 At. Chlor	442,65		69,91
	633,20		100,00
1 At. Methylen	178,05	oder	28,12
1 At. Salzsäure	455,15		71,88
	633,20		100,0

Wird das salzsaure Methylen der Rothglühhitze ausgesetzt, so zersetzt es sich vollkommen. Der Versuch wird also gemacht, daß man das Gas zuerst, um es zu waschen, durch eine Woulf'sche Flasche leitet, und dann durch eine Röhre mit Chlorcalcium strömen läßt, um es zu trocknen; zuletzt wird es dann durch eine glühende Porzellanröhre getrieben, in der es sich zersetzt. So lange die Röhre nicht roth glüht, findet keine Zersetzung statt; sobald aber die Hitze bis zur Kirschrothglut steigt, zersetzt sich das salzsaure Methylen in Salzsäure und ein kohlenhaltiges Gas. Die Porzellanröhre bedeckt sich mit einer dünnen Kohlenschicht.

Es würde ganz vergeblich seyn, das quantitative Verhältniß zwischen Salzsäure und dem kohlenhaltigen Gas zu suchen, denn man weiß, daß in einem mit Korkpfröpfen versehenen Apparat die Salzsäure in verschiedenem Verhältniß absorbirt wird, und zwar in so bedeutender Menge, daß das quantitative Verhältniß dadurch gänzlich verändert wird.

Wenn das Gas von Salzsäure durch Schütteln mit Wasser gereinigt worden, so bleibt zuweilen noch etwas salzsaures Methylen zurück, welches man mit noch mehr Wasser wegschaffen kann. Man muß das Gas daher so lange waschen, bis es beim Verbrennen keine Salzsäure mehr liefert.

Das also gereinigte Kohlenwasserstoffgas brennt mit weißer Flamme und giebt bei der Detonation ungefähr ein dem seinigen gleiches Volum Kohlensäure, wozu fast 1½ Volume Sauerstoff erforderlich sind. Das Chlor wirkt im Schat-

ten nicht auf dieses Gas, aber im Sonnenlichte verbinden sich die beiden Gase.

Es ist wahrscheinlich, daß man bei dieser Zersetzung sich reines Methylen wird verschaffen können, wenn man die gehörige Temperatur zu unterhalten sucht.

Hydriodsaures Methylen. Man erhält diese Verbindung sehr leicht, wenn man 1 Theil Phosphor, 8 Theile Jod und 12 bis 15 Th. Holzgeist destillirt. Man löst das Jod im Holzgeist auf, bringt die Auflösung in eine Retorte und giebt nach und nach den Phosphor hinzu. Die ersten Stückchen verursachen eine sehr lebhafte Reaction, die mit Wärmeentbindung und Bildung von Jodwasserstoffsäure begleitet ist. Sobald das erste Aufkochen vorüber ist, giebt man den übrigen Phosphor noch hinzu, rührt um und erwärmt nun die Retorte wieder, damit das Kochen nicht gänzlich aufhört. Man destillirt hierauf so lange noch eine ätherartige Flüssigkeit sich entbindet.

Der Rückstand enthält phosphorige Säure, Phosphomethylensäure und Phosphor und ist ganz farblos. Die in der Vorlage aufgefangene Flüssigkeit besteht aus Holzgeist und hydriodsaurem Methylen. Man scheidet letzteres daraus ab, indem man Wasser zugiebt, wodurch es sogleich gefällt wird. Das Gewicht dieses Körpers ist ungefähr dem des angewandten Jods gleich. Die so bereitete jodwasserstoffsaure Verbindung würde noch nicht rein genug seyn; man muß sie deshalb über Chlorcalcium und Massikot destilliren, von dem man einen großen Ueberschuß nimmt. Die Destillation geschieht im Wasserbad.

Das jodwasserstoffsaure Methylen ist farblos und brennt schwach; nur in der Flamme einer Lampe brennt es gut und verbreitet dann starke violette Dämpfe. Seine Dichtigkeit ist 2,237 bei 22° C. Zwischen 40 oder 50° kocht es.

Die Analyse liefert für diese Verbindung die Formel $C^4 H^6 I^2$, welche durch die Theorie schon im Voraus sich bestimmen ließ; das hydriodsaure Methylen muß demnach zusammengesetzt seyn aus:

4 At. Kohlenstoff .	153,05	oder	8,65
6 At. Wasserstoff	37,50		2,12
2 At. Jod . . .	1579,50		89,23
	1770,05		100,00
1 At. Methylen .	178,05	oder	10,06
1 At. Jodwasserstoffsäure	1592,05		89,94
	1770,05		100,00

Methylensalze gebildet durch die Sauerstoffsäuren.

3152. Läßt man die Sauerstoffsäuren auf den Holzgeist einwirken, so werden zweierlei Produkte erzeugt. Die erstern sind wahre Neutralsalze und entsprechen den aus Alkohol gebildeten zusammengesetzten Aetherarten. Die andern entsprechen als wirkliche Säuren der Schwefelweinsäure oder der Phosphorweinsäure.

Die ersten sind vollkommen neutral und können leichter bereitet werden als die entsprechenden Produkte aus Alkohol. Sie enthalten ein Atom Methylen, ein Atom Säure und zwei Atome Wasser. Sie sind flüchtiger und beständiger als die ähnlichen Alkoholprodukte.

Um die Theorie dieser Verbindungen fest zu stellen, darf man nur eine einzige ganz speziell untersuchen, und zu dem Entzweck haben wir hier vorzugsweise eine ganz neue gewählt, nämlich das neutrale schwefelsaure Methylen, welches kein Analogon in der Reihe des Alkohols hat, wenigstens in dem reinen Zustand, in welchem es dargestellt worden.

3553. Schwefelsaures Methylen. Am einfachsten erhält man diese Verbindung, wenn ein Theil Holzgeist mit 8 bis 10 Theilen konzentrirter Schwefelsäure destillirt wird. Sobald das Kochen beginnt, geht in der Vorlage eine ölige Flüssigkeit über, welche mit einer methylenartigen Substanz gemengt ist. Die ölige Flüssigkeit geht bald in großer Menge über und wenn die Destillation beendigt ist, so hat man wenigstens so viel Flüssigkeit als Holzgeist angewendet worden; das saure Gemenge muß nur langsam destillirt werden, und dabei immer kochen. Beobachtet man diese Vorsichtsmaaßregel, so darf man ohne Bedenken bis zur Beendigung der

Destillation feuern, denn es findet dann keine Auflösung der Masse statt.

Die ölige Flüssigkeit wird durch Dekantiren vom wäßrigen oder methylenhaltigen Theil geschieden und mit etwas Wasser und hierauf mit etwas Chlorcalcium geschüttelt. Man rektifizirt dann dasselbe, wiederholt über ganz fein gepulverten Aetzbaryt. Zuletzt bringt man es mit Schwefelsäure und Kali unter den Rezipienten der Luftpumpe.

Diese ölige Flüssigkeit kann noch Spuren von Schwefelsäure, schweflichter Säure, Wasser und Holzgeist enthalten, und man begreift daher leicht, welchen Zweck jede der vorhergehenden Reinigungen hat. Das Waschen mit Wasser schafft die Schwefelsäure weg; das Chlorcalcium bemächtigt sich des Wassers; der Aetzbaryt scheidet die schweflichte Säure ab und die Behandlung unter der Luftpumpe vollendet die Reinigung, indem hierdurch der Holzgeist oder selbst noch etwas schweflichte Säure abgeschieden wird, welche der Baryt noch zurückgelassen haben könnte.

Das ölige Produkt, welches nach diesen verschiedenen Behandlungen zurückbleibt, ist farblos, riecht knoblauchartig und hat bei 22° C. ein spez. Gewicht von 1,324. Es kocht bei 188° C. unter einem Luftdruck von 0,761, ohne sich zu verändern. Dieser Körper ist zusammengesetzt aus

4 At. Kohlenstoff	153,04	oder	19,5
6 At. Wasserstoff	37,50		4,8
1 At. Sauerstoff	100,00		12,5
1 At. Schwefelsäure	501,16		63,3
	791,70		100,0
1 At. Methylen	178,05		22,5
1 At. Schwefelsäure	501,16		63,3
2 At. Wasser	112,50		14,2
	791,71		100,0

Das neutrale schwefelsaure Methylen kann nicht allein unverändert destillirt werden, sondern verträgt auch eine Temperatur von 200°, ohne sich zu zersetzen, welches Verhalten in der That sehr merkwürdig ist.

Durch kaltes Wasser wird es langsam, durch kochendes Wasser aber sehr schnell zersetzt, denn letzteres zerstört es un-

ter sehr starker Wärmeentwicklung auf der Stelle. Das schwefelsaure Salz verschwindet gänzlich, ohne daß sich ein neues Oel erzeugt, denn es bildet sich durchaus Schwefelmethylensäure und Methylenbihydrat, welches wieder hergestellt wird.

Auf den Aetzbaryt wirkt es gar nicht. Das Barythydrat und überhaupt die hydratischen oder aufgelösten Alkalien zersetzen es dagegen äußerst leicht. Bringt man z. B. eine Auflösung von Aetzkali mit diesem Sulphat zusammen, so entbindet sich auf der Stelle viel Wärme; das schwefelsaure Salz verschwindet gänzlich und es bleibt statt dessen nur schwefelmethylensaures Kali und Holzgeist zurück. Es wird sonach bei dieser Reaction das Wasser gebunden, um den wieder hergestellten Holzgeist zu bilden.

Das schwefelsaure Methylen besitzt sehr wichtige Eigenschaften, denn man kann mittelst dessen alle ähnlichen Methylenverbindungen erzeugen. Mit geschmolzenem Kochsalz erhitzt, bildet sich schwefelsaures Natron und salzsaures Methylen, das sich als Gas entbindet.

Erhitzt man es mit Cyanqueckſilber oder Cyankalium, so entsteht schwefelsaures Quecksilber oder schwefelsaures Kali und blausaures Methylen, das man im liquiden Zustand erhält.

Mit benzoesaurem Kali destillirt, erhält man benzoesaures Methylen.

Erhitzt man es mit ganz trocknem, ameisensaurem Natron, so bildet sich ameisensaures Methylen, welches man auf keine andere Weise darstellen konnte.

Bringt man es endlich mit den Sulphuriden der Alkalimetalle in Kontakt, so erhält man sehr stinkende liquide Körper, welche dem Mercaptan von Zeise ähnlich sind.

3154. Salpetersaures Methylen. Diese Verbindung besteht aus Salpetersäure, Methylen und Wasser und ist ganz in demselben Verhältniß wie das schwefelsaure Methylen oder die übrigen analogen Körper zusammengesetzt. In der Alkoholreihe existirt keine Verbindung, welche dieser entspräche, da der salpetersaure Doppeltkohlenwasserstoff den Einwirkungen, die ihn zu zerstören streben, nicht wiederstehen kann, und sich daher stets in eine salpetrigsaure Verbindung

verwandelt. Da der Holzgeist dagegen immer etwas beständigere Verbindungen als der Alkohol liefert, so konnte das salpetersaure Methylen den Einwirkungen trotzen, welche das Gleichgewicht zwischen seinen kleinsten Theilchen aufzuheben streben. Da aber kein salpetersaurer Doppeltkohlenwasserstoff sich bilden kann, so ließe sich daraus folgern, daß das salpetersaure Methylen wenig beständig wäre, und in der That es detonirt auch schon bei mäßiger Temperatur, wenn es Dampf ist, und zwar mit solcher Heftigkeit, daß eine genauere Untersuchung, dieses in mehrfacher Hinsicht so interessanten Körpers, der Gefahr wegen nicht möglich war.

Das salpetersaure Methylen läßt sich nicht darstellen, wenn man Salpetersäure unmittelbar auf Holzgeist einwirken läßt. Diese Reaction bietet nichts besonders Merkwürdiges dar, außer gegen das Ende der Operation, wo einige rothe Dämpfe erscheinen und eine gewisse Menge Ameisensäure erzeugt wird. Dagegen erhält man diese Verbindung sehr leicht, wenn man salpetersaures Kali mit einem Gemenge von Holzgeist und Schwefelsäure destillirt. Der Apparat besteht aus einer großen tubulirten Retorte und einer ebenfalls tubulirten Vorlage, welche mit einer Flasche in Verbindung steht, welche Salzwasser enthält und mit einer kaltmachenden Mischung umgeben ist; in der Flasche steckt eine Röhre, um die Gase nach der Esse fortzuleiten.

Man bringt in die Retorte 50 Grammen pulverisirten Salpeter und gießt ein frisch bereitetes Gemenge aus 100 Grammen Schwefelsäure und 50 Grammen Holzgeist hinzu.

Die Reaction, begünstigt durch die anfänglich höhere Temperatur des Gemisches, beginnt sogleich und geht vor sich ohne Beihilfe von Wärme. Man sieht wenig rothe Dämpfe im Apparat, aber dagegen bildet sich viel ätherartiger Dampf, der sich zum Theil in der Vorlage und zum Theil in der erkälteten Flasche verdichtet.

Ist die Reaction beendigt, so gießt man die in der Vorlage enthaltene Flüssigkeit in die Flasche und erhält so am Boden derselben eine dicke und farblose Schicht des neuen Aethers. Um ihn zu reinigen muß man ihn dekantiren, dann wiederholt über einem Gemenge von Massikot und Chlorcal-

cium destilliren, welche Operation am besten in einem Bade mit kochendem Wasser ausgeführt wird.

Das oben erwähnte Gemenge liefert wenigstens 50 Grammen der neuen Verbindung. Dieses Produkt ist noch nicht rein und enthält offenbar zwei verschiedene Aether. Destillirt man es nämlich, so steigt der Siedepunkt, der anfangs 60° ist, allmählig auf 66° und erhält sich dann ohne weitere Veränderung auf diesem Punkte.

Der bei einer Temperatur zwischen 60 und 65° überdestillirende Antheil ist noch nicht genau untersucht worden; er riecht stark nach Blausäure. Das bei 66° kochende Produkt erhält man in bedeutender Menge und sehr rein; es ist das salpetersaure Methylen. Dieser Körper ist farblos, wiegt 1,182 bei 22° C, kocht bei 66° und besitzt einen schwachen und ätherartigen Geruch. Er ist vollkommen neutral und brennt sehr rasch mit gelber Flamme.

Bringt man einige Tropfen davon in eine Röhre und erhitzt diese, so verwandelt sich die Flüssigkeit bald in Dampf und detonirt gewaltsam; ist der Dampf in ein kleines Glaskölbchen eingeschlossen, so ist die Detonation sehr heftig und wenn diese in einem Ballon von einem viertel Liter Inhalt statt findet, setzt man sich großer Gefahr aus.

Das salpetersaure Methylen muß also stets vorsichtig behandelt werden. So lange es flüssig ist, scheint es nicht gefährlich zu seyn, allein sein Dampf detonirt schon bei einer Temperatur, welche kaum 120° übersteigt, mit einer Gewalt, die nach den allgemein herrschenden Ansichten der Chemiker leicht zu erklären ist. Es enthält nämlich Salpetersäure, Wasserstoff und Kohlenstoff oder ähnliche Elemente, wie das Schießpulver. Wenn aber diejenigen, welche die Präexistenz einer schon fertig gebildeten Säure in dieser Verbindung annehmen, sich ihre explodirenden Eigenschaften leicht erklären, so ist doch andererseits nicht einzusehen, wie sich diejenigen Rechenschaft davon geben, welche keine Prädisposition in der Anordnug der kleinsten Theile in dieser Art von Körpern zugestehen wollen.

Die Detonationsprodukte sind Stickstoffoxyd, Kohlensäure und Wasser.

Obgleich nun diese Substanz sehr stark explodirt, so läßt sie sich doch merkwürdiger Weise leicht analysiren, indem man sie in der Rothglühhitze mit Kupferoxyd genau so verbrennt, wie irgend ein organisches Produkt. Die Analyse geht jedoch nur ruckweise vorwärts, allein nach der Gewalt zu urtheilen, mit welcher der reine Dampf detonirt, sollte man glauben, die Röhre würde zersplittert auseinander fliegen, allein solche Unfälle fanden hierbei noch nie statt.

Das salpetersaure Methylen wird durch Ammoniak nicht verändert; eben so wenig in der Kälte durch eine wäßrige Auflösung von Aetzkali. Dagegen aber verändert eine Kalilösung im Alkohol dasselbe bei gelinder Wärme sehr schnell, denn in dieser erscheinen bald Salpeterkrystalle.

Das salpetersaure Methylen scheint wenig im Wasser löslich zu seyn. Der Alkohol, der Holzgeist und ähnliche Körper lösen es dagegen sehr leicht auf.

3155. Oxalsaures Methylen (Oxalate de méthylène). Diese Verbindung entspricht dem Oxaläther aus der Reihe der Alkoholverbindungen. Um sie darzustellen, destillirt man ein Gemenge von gleichen Theilen Schwefelsäure, Sauerkleesäure und Holzgeist. In der Vorlage erhält man eine geistige Flüssigkeit, welche der Luft ausgesetzt, bald verdampft, indem ein in schönen rhomboidalen Tafeln krystallisirter Rückstand bleibt. In dem Maaße als die Destillation vorwärts schreitet, wächst die Quantität des krystallisirbaren Produktes an. Zuletzt erstarren die erhaltenen Flüssigkeiten. Sobald die Destillation beendigt ist, läßt man die Retorte erkalten und fügt einen Theil Holzgeist hinzu; man destillirt hierauf wiederholt und erhält dieselben Resultate.

Nachdem die Krystalle von beiden Destillationen gehörig auf einem Filter abgetropft sind, reinigt man sie, indem man dieselben im Oelbad schmelzt, um sie zu trocknen, und destillirt sie zuletzt, um alle Sauerkleesäure zu entfernen. Das erhaltene Produkt ist nun reines oxalsaures Methylen.

Dieser Körper ist farblos, riecht wie der gewöhnliche Oxaläther, schmilzt bei 51° und kocht wenn der Barometerstand 0,761 Meter ist, bei 161°; er krystallisirt in schiefen und geschobenen Tafeln.

Das oxalsaure Methylen löst sich im kalten Wasser auf und zersetzt sich bald in der Auflösung, besonders bei Erwärmung, indem sich wieder Oxalsäure und Holzgeist bildet. Selbst die ganz frisch bereitete und völlig neutrale Auflösung dieses Körpers fällt das Kalkwasser auf der Stelle. Es löst sich im Alkohol und im Holzgeist auf und zwar in der Wärme besser als in der Kälte. Die hydratischen Alkalien zerstören es sehr schnell und bilden oxalsaure Salze und Holzgeist. Die wasserfreien Basen, wenigstens das Bleioxyd verändern es gar nicht.

Das wasserfreie Ammoniak verwandelt es in ein neues Produkt, welches weiter unten beschrieben werden wird. Das liquide Ammoniak verhält sich zu ihm wie zu dem Oxaläther und verwandelt es in Oxamid und zwar nach folgender Reaction.

$C^4 O^3, H^4 C^4, H^2 O + Az^2 H^6 = C^4 O^2, Az^2 H^4 + C^4 H^4, H^4 O^2$, welches beweist, daß alles Methylen des Oxalates wieder Holzgeist geworden ist.

Das Resultat der Analysen giebt für die Zusammensetzung des oxalsauren Methylens

8 At. Kohlenstoff	306,10	oder	41,18	100
6 At. Wasserstoff	37,50		5,04	
4 At. Sauerstoff	400,00		53,78	
	743,60			
1 At. Methylen	178,05	oder	23,95	100
1 At. Sauerkleesäure	453,05		60,92	
2 At. Wasser	112,50		15,13	
	743,60			

3156. Ameisensaures Methylen (Formiate de Méthyléne.) Destillirt man ganz wasserfreies ameisensaures Natron und neutrales schwefelsaures Methylen miteinander, so erhält man ameisensaures Methylen und als Rückstand schwefelsaures Natron. Das ameisensaure Methylen ist liquid, leichtflüssig, leichter und viel flüchtiger als Wasser. Es hat einen ätherähnlichen Geruch, brennt wie Essigäther und besteht aus

8 At. Kohlenstoff	306,0	40,5
8 At. Wasserstoff	50,0	6,6
4 At. Sauerstoff	400,0	52,9
	756,0	100,0

1 At. Methylen	178,05	23,5
1 At. Ameisensäure	465,50	61,5
2 At. Wasser	112,50	15,0
	756,05	100,0

Essigsaures Methylen. (Acetate de méthyléne.) Man erhält dieses Acetat leicht und in Menge, wenn man 2 Th. Holzgeist mit 1 Theil krystallisirter Essigsäure und 1 Th. konzentrirter Schwefelsäure destillirt. Das gewonnene Produkt wird mit aufgelöstem Chlorcalcium zusammen gebracht, welches dann eine reichliche Menge einer ätherartigen leichten Flüssigkeit daraus abscheidet, die viel essigsaures Methylen enthält. Da diese noch mit etwas schwefelichter Säure und Holzgeist verunreinigt ist, so schüttelt man sie mit Aetzkalk und digerirt sie 24 Stunden lang mit Chlorcalcium, welches sich des Holzgeistes bemächtigt. Das essigsaure Methylen bleibt dann rein zurück.

Die Analyse liefert als Resultat die sehr einfache Formel $C^3 H^3 O$ oder $C^{12} H^{12} O^4$, aus der man wieder die Formel $H^2 O$, $C^4 H^4$, $C^8 H^6 O^3$ bilden kann, welche der des Essigäthers ganz ähnlich ist; durch Rechnung erhält man dann

12 At. Kohlenstoff	459,10	49,15
12 At. Wasserstoff	75,00	8,03
4 At. Sauerstoff	400,00	42,82
1 At. essigsaures Methylen	934,10	100,0
1 At. Methylen	178,05	19,06
1 At. Essigsäure	643,55	68,90
2 At. Wasser	112,50	12,04
	934,10	100,00

Bemerkenswerth ist, daß das essigsaure Methylen mit dem Ameisenäther isomerisch ist, wie aus den folgenden Formeln hervorgeht:

essigsaures Methylen $C^{12} H^{12} O^4 = C^4 H^4, H^2 O, C^8 H^6 O^3$

Ameisenäther $C^{12} H^{12} O^4 = C^8 H^8, H^2 O, C^4 H^2 O^3$

Das essigsaure Methylen ist übrigens ebenso verdichtet wie der gewöhnliche Essigäther, nämlich jedes Atom dieses Körpers entspricht 4 Volumen seines Dampfes. Das Methylenacetat ist ein farbloses ätherartiges Liquidum von sehr angenehmem Geruch, der an den Essigäther erinnert. Es kocht

bei 58° C. unter einem Luftdruck von 0,762 Meter, und wiegt bei 22° Temperatur ungefähr 0,919. Die Dichtigkeit des Dampfes ist nach Versuchen 2,562 und nach der Rechnung 2,5738.

3157. Benzoesaures Methylen. (Benzoate de méthylène.) Man erhält es, indem man 2 Th. Benzoesäure, 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Holzgeist zusammen der Destillation unterwirft und das Destillationsprodukt durch Wasser präzipitirt. Destillirt man den Rückstand von der ersten Operation wiederholt zwei bis drei Mal mit neuen Mengen von Holzgeist, so erhält man neue Portionen von benzoesaurem Methylen. Das mittelst Fällung durch Wasser erhaltene rohe Produkt wird zwei bis drei Mal gewaschen, mit Chorcalcium geschüttelt, dann dekantirt und über trocknes Massikot destillirt. Endlich läßt man es so lange kochen, bis sich sein Siedepunkt auf 198° fixirt hat.

Die Analyse giebt die folgende Formel:

32 At. Kohlenstoff	1224,35	oder 71,00
16 At. Wasserstoff	100,00	5,80
4 At. Sauerstoff	400,00	23,20
	1724,35	100,0
1 At. Methylen	178,05	10,33
1 At. Benzoesäure	1433,80	83,15
2 At. Wasser	112,50	6,52
	1724,35	100,0

Dieses Benzoat läßt sich auch darstellen, wenn man hyppursauren Kalk mit Schwefelsäure und Holzgeist destillirt. Endlich erhält man dasselbe auch durch einfache Destillation eines Gemenges von wasserfreiem benzoesaurem Natron und neutralem schwefelsaurem Methylen.

Das benzoesaure Methylen ist ölig, farblos und riecht angenehm balsamisch, ähnlich dem Bittermandelöl. Es ist schwerer als Wasser und kocht bei 198,5°, wenn der Barometerstand 0,761 Meter ist.

Im Wasser ist es nicht löslich, löst sich aber sehr leicht in Holzgeist und in alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten auf.

Aus der Dichtigkeit ſeines Dampfes erſieht man, daß jedes Atom vier Volumen Dampf entſpricht, gerade wie im gewöhnlichen Benzoeäther. Nach Verſuchen iſt die Dichtigkeit deſſelben 4,717; berechnet aber 4,7506.

3158. Orychlorkohlenſaures Methylen. (Oxichloro-carhonate de méthylène.) Läßt man Holzgeiſt als Dampf in einen mit Chlorkohlenſäure (§. 513) angefüllten Ballon treten, ſo wird die Temperatur erhöht und die Reaction iſt in wenigen Augenblicken beendigt. Es bildet ſich dann Salzſäure und orychlorkohlenſaures Methylen, das ſich in Form eines ſchweren Oeles abſondert, wenn der angewendete Holzgeiſt etwas wäſſerig war.

Durch Zugabe von Waſſer bewirkt man deſſen Fällung und man kann ihn ſodann von dieſem durch Dekantiren abſcheiden. Hierauf wird er im Waſſerbad über einem großen Ueberſchuß von Chlorcalcium und Maſſikot rektifizirt und endlich kalt mit einigen Stücken Chlorcalcium digerirt, im Fall man noch etwas Holzgeiſt damit gemengt vermuthet.

Die Analyſe liefert für deſſen Zuſammenſetzung folgende Formel:

8 At.	Kohlenſtoff	306,04 oder	25,9
6 At.	Waſſerſtoff	37,50	3,1
2 At.	Chlor .	442,64	37,3
4 At.	Sauerſtoff	400,00	33,7
		1186,18	100,0

Dieſer neue Körper wird demnach durch folgende Reaction erzeugt.

$C^4 H^4, H^4 O^2 + C^4 O^2 Ch^4 = C^4 H^4, H^2 O, C^4 O^3 Ch^2 + Ch^2 H^2$.

Ein Atom Waſſer des Holzgeiſtes wird alſo zerſetzt; ſein Sauerſtoff tritt an die Chlorkohlenſäure, um das Chlor darin zu erſetzen, welches ſich in Salzſäure verwandelt. Die neu gebildete Orychlorkohlenſäure und das nach der Zerſetzung des Waſſers aus dem Holzgeiſt noch übrige Methylenhydrat, ſind genau in dem Verhältniß vorhanden, um orychlorſaures Methylen bilden zu können. Dieſes ſtellt ſich als ein farbloſes, leicht flüſſiges Liquidum von durchdringendem Geruch dar, das ſchwerer und flüchtiger als Waſſer iſt und mit grüner Flamme brennt.

Schwefelmethylensäure. (Acide sulfométhylique.)

3159. Doppelschwefelsaures Methylen. (Bisulfate de méthylène) oder Schwefelmethylensäure. (Acide sulfométhylique). Unter den Methylenverbindungen giebt es auch saure, welche der Schwefelweinsäure und Phosphorweinsäure entsprechen.

Mischt man konzentrirte Schwefelsäure und Holzgeist, so wird viel Wärme entbunden und es bildet sich eine bedeutende Menge von doppeltschwefelsaurem Methylen. Zuweilen erhält man dieses auch krystallisirt durch freiwilliges Verdunsten des Gemenges; schwierig aber ist es, diese Krystallisation nach Belieben zu bewirken.

Dagegen ist es sehr leicht, sich das doppeltschwefelsaure Methylen mittelst des schwefelsauren Doppelsalzes von Methylen und Baryt darzustellen. Nachdem dieses Salz im Wasser aufgelöst worden, giebt man nach und nach so viel Schwefelsäure hinzu, um genau den Baryt zu fällen; hierauf filtrirt man und dunstet die Flüssigkeit unter der Luftpumpe ab. Sobald diese Syrupdicke erlangt hat, so krystallisirt das doppeltschwefelsaure Methylen in weißen Nadeln.

Dieser Körper verändert sich leicht; im luftleeren Raum wird er schnell zerstört, indem sich schweflichte Säure bildet. Er ist sehr sauer, löst sich leicht im Wasser, schwieriger aber im Alkohol auf. Mit allen mineralischen Basen bildet er Doppelsalze, welche alle auflöslich sind. Zersetzt man durch Erhitzen die alkalischen Salze, so liefern sie neutrales schwefelsaures Methylen in großer Menge.

Das Doppelsalz von schwefelsaurem Baryt und Methylen krystallisirt sehr leicht und vollkommen regelmäßig.

Das entsprechende Kalksalz ist zerfließlich. Das Kalisalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Die übrigen Verbindungen sind noch nicht näher untersucht worden.

Schwefelmethylensaurer Baryt. Die Bereitung dieses Salzes ist äußerst leicht. Fügt man nach und nach 1 Theil Holzgeist zu zwei Theilen konzentrirter Schwefelsäure, so entbindet sich viel Wärme und die Flüssigkeit enthält nun Schwefelmethylensäure. Man kann das Gemenge auch bis

zum Sieden erhitzen, aber die durch die bloße Mischung erzeugte Wärme reicht vollkommen zur Bildung dieser neuen Säure hin. Behandelt man die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit einem leichten Ueberschuß von Baryt, filtrirt dann, um den erzeugten schwefelsauren Baryt abzusondern und bringt kohlensaures Gas mit derselben zusammen, filtrirt dann noch ein Mal, so erhält man einen neutralen schwefelmethylensauren Baryt.

Die Flüssigkeit wird nun anfangs im Wasserbad abgedampft. An dem Rand der Schale setzt sich dann schwefelsaurer Baryt in geringer Menge ab, gerade wie beim Abdampfen des schwefelweinsauren Baryts. Man dampft auch nicht gänzlich durch Feuer ab, sondern bringt die Schale, sobald die Konzentration so weit vorwärts geschritten ist, daß die Flüssigkeit anfängt zu krystallisiren, in eine Schachtel mit Aetzkalk, damit sie vollends in der Kälte abdampft. Es krystallisirt dann der schwefelmethylensaure Baryt in schönen perlmutterglänzenden Blättchen.

Wird die Mutterlauge aufs Neue abgedampft, so krystallisirt sie äußerst leicht bis zum letzten Tropfen, und liefert stets schöne große blättrige Krystalle.

Der schwefelmethylensaure Baryt ist farblos und vollkommen durchsichtig. Der Luft ausgesetzt verwittert er; schneller aber noch im luftleeren Raum und wird dann ganz undurchsichtig. Der Wärme ausgesetzt dekrepitirt er bei 100° und verwittert in noch höherer Temperatur ohne zu schmelzen; in größerer Hitze entbindet sich daraus schweflichte Säure, brennbare Gase und Wasser und neutrales schwefelsaures Methylen; als Rückstand bleibt: durch Spuren von Kohle gefärbter schwefelsaurer Baryt. An der Luft erhitzt, entbindet es bald einen Dampf, der sich entzündet und es bleibt dann als Rückstand reiner schwefelsaurer Baryt.

Die Analyse dieses Salzes stimmt genau mit den Resultaten zusammen, welche nach einer Formel berechnet worden, welche der des schwefelweinsauren Baryts ganz ähnlich angenommen wurde. Wendet man diese auf das schwefelmethylensaure Salz an, so erhält man

$H^6 O^3$, $C^4 H^4$, SO^3, + Ba O, SO^3, oder in Prozenten ausgedrückt:

1 At. schwefelsauren Baryt	1458,09	oder	58,8
1 At. Schwefelsäure . . .	501,16		20,2
4 At. Kohlenstoff	153,04		6,1
6 At. Wasserstoff	37,50		1,5
1 At. Sauerstoff	100,00		3,5
4 At. Wasser	225,00		9,9
	2474,79		100,00

Ammoniakverbindungen.

3160. Bringt man gewisse neutrale Methylensalze entweder mit wasserfreiem oder auch mit flüssigem Ammoniak zusammen, so bildet sich eine neue Klasse von Körpern, ähnlich denjenigen, welche man Oxamethan und Urethan genannt hat. Es werden dann nicht nur das Oxamethylan und Urethylan, welche dem Oxamethan und Urethan entsprechen, leicht erzeugt, sondern man findet hier ferner auch das Sulphamethylan, welches in der Alkoholreihe nicht bekannt ist.

In allen diesen Körpern verdrängt das Ammoniak die Hälfte des Methylens, welches wieder Holzgeist wird, während der Rest der Elemente des angewendeten Produkts, indem es sich mit Ammoniak vereinigt, die neue Verbindung bildet.

Das salpetersaure, benzoesaure und essigsaure Methylen lieferten bei Einwirkung des Ammoniaks kein besonderes Produkt.

Sulphamethylan. Leitet man einen Strom trocknes Ammoniak in reines schwefelsaures Methylen, so erhitzt es sich stark und verwandelt sich bald in eine weiche krystallinische Masse, welche wahrscheinlich aus einem Gemenge von nicht zersetztem schwefelsaurem Salz und der Substanz besteht, welches man Sulphamethylan nannte.

Um diese darzustellen, braucht man nur das schwefelsaure Methylen mit flüssigem Ammoniak zu behandeln. Schüttelt man die beiden Körper miteinander, so findet eine sehr lebhafte Reaction statt und das schwefelsaure Salz verschwindet gänzlich. Wird der Versuch mit acht oder zehn Grammen des Sulphates gemacht, so ist die Wärmeentbindung so bedeutend und die Einwirkung so gewaltsam, daß ein Theil

der Masse aus dem Gefäß gleich wie bei einer Explosion geschleudert wird.

Die Flüssigkeit, welche sich mit dem Wasser vermischt, das nach der Reaction zurückbleibt, giebt, wenn es im luftleeren Raum abgedampft wird, sehr schönes krystallisirtes Sulphamethylan. Leider aber zerfließt dieser Körper sehr leicht, wodurch die Aufbewahrung der Krystalle sehr schwierig wird. Man kann dieselben jedoch sehr leicht und zwar von ziemlich großem Volum wieder darstellen, wenn man die Flüssigkeit einige Stunden lang unter den Rezipienten der Luftpumpe bringt.

Das Sulphamethylan läßt sich genau durch ein Atom neutrales, wasserfreies schwefelsaures Ammoniak, verbunden mit einem Atom neutralem, wasserfreiem, schwefelsaurem Methylen ausdrücken; oder man kann sich auch diese Verbindung noch vorstellen, als bestünde sie aus einem Atom wasserhaltigem schwefelsaurem Methylen, vereinigt mit einem Atom Sulphamid.

Oramethylan. Leitet man einen Strom trocknes Ammoniakgas über oxalsaures Methylen, so erwärmt es sich etwas, aber die Reaction findet eigentlich nur statt, so lange man das Oxalat im geschmolzenen Zustand erhält. In diesem letztern Falle konzentrirt es sich bald, wenn gleich man seine Temperatur konstant erhält, und endlich erstarrt es zu einer weißen krystallinischen Masse.

Löst man diesen Körper in kochendem Alkohol auf, so krystallisirt es beim Erkalten oder beim Abdampfen in perlmutterglänzenden Würfeln, welche an die von Chevreul aus der Fleischbrühe ausgezogene Substanz erinnert. Durch die Analyse erhält man für dessen Zusammensetzung die Formel $C^{12} H^{10}, Az^2 O^6$.

Um sich von der Bildung des Oramethylans einen richtigen Begriff zu machen, muß man annehmen, es bilde sich während der Einwirkung des Ammoniakgases auf das oxalsaure Methylen Holzgeist, gerade wie Alkohol entsteht, wenn man jenes Gas auf den eigentlichen Oxaläther einwirken läßt; nach dieser Annahme hat man die folgende Gleichung:

$C^8O^6, H^8C^8, H^4O^2 + Az^2H^6 = C^{12}H^{10}Az^2O^6 + C^4H^8O^2$

2 Atome 1 Atom 1 Atom 1 Atom

oxalsaures Methylen Ammoniak Oxamethylan Holzgeist.

Was die eigentliche Zusammensetzung des Oxamethylans betrifft, so ist hier dem, was man über das Oxamethan weiß, dessen Natur im nächsten Kapitel besprochen werden wird, nichts mehr beizufügen.

Das Oxamethylan löst sich im kochenden Alkohol auf.

Urethylan. (Uréthylane). Man hat gefunden, daß das chlorkohlensaure Methylen sich wie der oxychlorkohlensaure Aether verhält, wenn man es mit Ammoniak zusammenbringt. Es entwickelt sich viel Wärme, die Substanz verschwindet, es bildet sich viel Salmiack und ein zerfließliches in Nadeln krystallisirbares Produkt, welches Urethylan ist.

3161. Wir schließen nun dieses Kapitel mit einigen bemerkenswerthen Vergleichungen.

Das Methylenhydrat ist isomerisch mit dem Alkohol

C^4H^4, H^2O C^8H^8, H^4O^2

Das doppeltkohlens. Methylen mit der Zitronen- od. Aepfelsäure

C^4H^4, H^2O, C^4O^4 $C^8H^4O^4, H^2O$

Das oxalsaure Methylen mit der krystallisirten Bernsteinsäure

C^4H^4, H^2O, C^4O^3 $C^8H^4O^3, H^2O$

Das ameisensaure Methylen mit der Essigsäure

$C^4H^4, H^2O, C^4H^2O^3$ $C^8H^6O^3, H^2O$

Das essigsaure Methylen mit dem Ameisenäther

$C^4H^4, H^2O, C^8H^6O^3$ $C^8H^8, H^2O, C^4H^2O^3$

Das zitronensaure Methylen mit wasserfreiem Zucker

$C^4H^4, H^2O, C^8H^4O^4$ $C^{12}H^{10}O^5$

Außer diesen Isomerien lassen sich noch viele andere denken, die man leicht durch Rechnung nachweisen könnte. Wir haben hier absichtlich nur diejenigen aufgeführt, welche sich mit Ausnahme des doppeltkohlensauren Methylens auf sehr genau gekannte Körper beziehen. Was jene Verbindung betrifft, so wollten wir die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Möglichkeit hinlenken, diesen sonderbaren Körper vielleicht noch aufzufinden, der dann wahrscheinlich alle Eigenschaften des Rohrzuckers oder Traubenzuckers besitzen würde, obschon er sich von diesen Substanzen durch seine Zusammen-

setzung sowohl, als durch die Natur seiner Gährungsprodukte wesentlich unterscheiden würde.

Es müßte dann nämlich, während die Zucker bei der Gährung in Alkohol und Kohlensäure zerfallen, das doppeltkohlensaure Methylen Kohlensäure und Holzgeist geben.

Noch würde es zu voreilig seyn, wenn man die nützliche Anwendung, welche die oben beschriebenen verschiedenen Verbindungen in Zukunft vielleicht noch finden werden, jetzt schon voraus bestimmen wollte; allein ich glaube, man darf die sichere Ueberzeugung hegen, daß der Holzgeist unter den Handelsartikeln bald einen Rang einnehmen wird; denn es ist sehr wahrscheinlich, daß entweder dieser Körper selbst oder seine Verbindungen bald auf irgend eine nützliche Weise angewendet werden.

Kapitel VIII.

Doppeltkohlenwasserstoff und dessen verschiedene Verbindungen.

Der historischen Ordnung nach hätte eigentlich die Betrachtung der Verbindungen, die jetzt noch im Folgenden beschrieben werden, denjenigen Verbindungen vorangehen sollen, welche von dem Holzgeiste unmittelbar abgeleitet sind und die bei diesem bereits betrachtet worden. Aber die einfachere Zusammensetzung des Methylens weist ihm den ersten Platz in der Reihe der Kohlenwasserstoffe an.

Der Doppeltkohlenwasserstoff ist bereits (§. 487) so ausführlich betrachtet worden, daß wir hier nichts mehr beizufügen haben; die Verbindungen dieses Körpers werden nun den Hauptgegenstand dieses Kapitels bilden. Es zerfallen dieselben in mehrere Reihen: in einigen spielt derselbe fast die Rolle eines einfachen Körpers; in den meisten übrigen aber wirkt er als kräftige Basis. Endlich werden wir am Schlusse dieses Kapitels Verbindungen betrachten, welche von Doppelkohlenwasserstoff oder dessen Verbindungen herzuleiten sind, in denen man aber dieses Radikal nicht mehr wieder findet. Es ist also klar, daß diese letztern Körper nur in Folge einer künstlichen Anordnung hier hergestellt wurden, und daß sie in andere Gruppen gebracht werden müssen, sobald die organische Chemie weitere Fortschritte gemacht haben wird.

Doppeltkohlenwasserstoff.

3162. Wir nennen hier den bereits oben (§ 487) unter dem Namen Kohlenwasserstoff beschriebenen Körper, Doppeltkohlenwasserstoff, um jede Verwechslung zu vermeiden, indem diese Benennung allgemein angenommen ist. Da wir nun den Doppeltkohlenwasserstoff in seinen Verbindungen zu

betrachten haben, so nehmen wir sein Aequivalent, welches durch vier Volumen ausgedrückt wird, als Atom an. Es enthält dieses also:

8 At. Kohlenstoff . .	306,08	oder	85,9
8 At. Wasserstoff .	50,00		14,1
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff	356,08		100,0

In dem bereits angeführten Artikel (§ 487), in welchem die Eigenschaften des Doppeltkohlenwasserstoffs abgehandelt wurden, ist die einem einzigen Volum entsprechende Quantität als Atom angenommen worden, indem wir aber vier Volumen wie hier annehmen, werden die Formeln bedeutend vereinfacht.

Wir wollen nun die binären Verbindungen des Kohlenwasserstoffs, seine Hydrate und die davon abstammenden zusammengesetzten Körper und endlich seine verschiedenen Salze nacheinander beschreiben.

Oel der holländischen Chemiker.

Synon. Chlordoppeltkohlenwasserstoff; Kohlenwasserstoffchlor oder Chloräther. Liqueur des Hollandois.

Colin und Robiquet, Gilberts Annalen LIX, 12. — Morin, Ann. de Chim. et Ph. XLIII, 225. — Vogel, Kastners Archiv VII, 343. — Dumas, Ann. de Chim. et Ph. IIL, 185 und LVI, 145. — Liebig, ebendas. IL, 182. — Wöhler, ebendas. XXXVIII, 294 und XL, 97.

3163. Es ist dieß ein Chlorid des Doppeltkohlenwasserstoffs, welchem man ganz unpassende Namen gegeben hat, die nicht zu rechtfertigen sind, wie z. B. Chloräther ꝛc.. Dieser Körper folgt hinsichtlich seiner Erzeugung nicht den Gesetzen der Bildung der gewöhnlichen Aether, und wenn man ihn in diese Reihe von Körpern stellte, so rührt dieß nur daher, weil man einigen unbedeutenden physikalischen Eigenschaften eine übertriebene Wichtigkeit beilegte.

Das Oel der holländischen Chemiker erhält man, wenn man in einen Ballon von fünfzehn bis zwanzig Liter Gehalt ölbildendes Gas leitet, was bereits durch mehrere woulfische Flaschen gegangen ist, von denen die erste Aetzkalilauge enthält, welches die schweflichte Säure absorbirt; die zweite

Flasche ist mit Weingeist gefüllt, welcher die Aetherdämpfe zurückhält und die dritte enthält Wasser, welches den Alkoholdampf wiederum absorbirt.

Hat man einige Zeit ölbildendes Gas in den Ballon geleitet, so läßt man feuchtes Chlorgas in denselben treten. Die Temperatur steigt dann und man bemerkt, daß an den Wänden desselben das Oel der holländischen Chemiker nebst etwas flüssiger Salzsäure herabrinnt; außerdem bemerkt man noch etwas Oel, das von der Reaction des Chlors auf den Alkohol- oder Aetherdampf herrührt, der noch mit dem ölbildendem Gas gemengt ist.

Das Oel der holländischen Chemiker erzeugt sich sehr langsam, wenn die Gase trocken sind, dagegen wird die Bildung desselben sehr durch die Gegenwart von Feuchtigkeit begünstigt. Will man ein etwas beträchtliches Quantum dieses Oels bereiten, so muß man so viel ölbildendes Gas anwenden als man wenigstens aus einem Kilogramm Alkohol erhält, Man wäscht die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser, dann mit einer sehr verdünnten Kalilauge und dekantirt dann.

In diesem Zustand ist sie durch etwas Oel verunreinigt, welches von der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol- oder Aetherdampf herrührt, die stets noch das ölbildende Gas begleiten. Um dieses Oel wegzuschaffen, destillirt man die erhaltene Flüssigkeit im Marienbad mit trocknem Chlorcalcium. Hierauf destillirt man sie wiederholt mit ungefähr dem gleichen Gewichte konzentrirter Schwefelsäure und endlich noch zum dritten Mal mit wasserfreiem Baryt.

Man kann diese Flüssigkeit auch auf andere Weise darstellen. Wenn man ölbildendes Gas in Antimonchlorid gehen läßt, so wird das Gas absorbirt, es entbindet sich viel Wärme, das Chlorid färbt sich braun, entbindet keine Dämpfe mehr und fängt an, nach dem Oel der holländischen Chemiker zu riechen. Während des Erkaltens setzen sich durchsichtige Krystalle von Antimonchlorür daraus ab. Destillirt man diese Flüssigkeit, so geht ein liquider Körper über, der sich in zwei Schichten absondert, von denen die obere das Oel der holländischen Chemiker ist, während die untere eine Auflösung von Antimonchlorür in derselben Flüssigkeit ist. Behandelt man nun

das Ganze mit konzentrirter Salzsäure und wäscht den öligen Rückstand mit Wasser, so erhält man das Oel der holländischen Chemiker ganz rein. In der Retorte bleibt dann starres Antimonchlorür zurück, welches durch Kohle schwarz gefärbt ist.

Das Oel der holländischen Chemiker, sey es nun auf die eine oder andere Weise bereitet, besitzt folgende Eigenschaften. Es ist farblos, schmeckt süßlich aromatisch und riecht eigenthümlich ätherartig. Sein spezif. Gewicht ist 1,24 und der Dampf desselben wiegt 3,4484. Bei 85° kocht es, und bei der Temperatur von 9,3° hält sein Dampf einer Quecksilbersäule von 0,0626 Meter das Gleichgewicht. Es ist entzündlich und brennt mit grüner Flamme, indem sich viel Salzsäure dabei entwickelt. Es destillirt ganz unverändert über. Die alkalischen Auflösungen zersetzen dasselbe nicht. Läßt man es als Dampf durch eine rothglühende Röhre streichen, so zersetzt es sich und liefert salzsaures Gas und Halb-Kohlenwasserstoff; an den Wänden der Röhre setzt sich Kohle ab. Dieses Oel ist zusammengesetzt aus

8 At. Kohlenstoff	306,08	oder	24,3
8 At. Wasserstoff	50,00		4,1
4 At. Chlor	885,28		71,6
	1241,36		100,0

Das Oel der holländischen Chemiker ist eine sehr beständige Verbindung; die konzentrirte Schwefelsäure verändert es nicht; es kann sogar über dieselbe destillirt werden, wie bereits oben erwähnt worden. Kali verhält sich auf gleiche Weise gegen dasselbe, und gerade so auch der wasserfreie Aetzbaryt.

Das Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur im ersten Augenblick nur wenig darauf ein, allein nach und nach beginnt die Reaction und die Flüssigkeit wird endlich durch dasselbe angegriffen. Durch gelinde Wärme wird diese Zersetzung begünstigt, und man erhält Chlorkalium und Doppeltkohlenwasserstoff, der sich als Gas entbindet.

Pfaff hat beobachtet, daß das Oel der holländischen Chemiker, wenn es unter Wasser dem Sonnenlichte ausge-

setzt ist, sich in Essigäther und Salzsäure verwandelt. Die Reaction ist sehr einfach, nämlich

$$C^{16} H^{16} Ch^8 + H^8 O^4 = C^{16} H^{16} O^4 + Ch^8 H^8$$

$$C^{16} H^{16} O^4 = C^8 H^8, H^2 O + C^8 H^6 O^3 \text{ Essigäther}$$

Es verdient dieselbe aufs Neue wieder untersucht zu werden, und es kann dieß vielleicht zu Versuchen führen, welche über die Natur dieser Flüssigkeit weitere Aufklärung geben.

Bromdoppeltkohlenwasserstoff (Kohlenwasserstoffbrom).

Balard, Ann. de Ch. et Ph. XXXII, 376.

3164. Läßt man Brom tropfenweise in eine Flasche fallen, welche Doppeltkohlenwasserstoff enthält, so verwandelt sich dieses plötzlich in eine ölartige Substanz, welche eine Verbindung beider Körper ist. Man reinigt dieselben ebenso wie das Oel der holländischen Chemiker.

Diese Verbindung ist liquid, farblos, flüchtig, und riecht angenehm nach Aether. In der Rothglühhitze zersetzt sie sich in Bromwasserstoffsäure und Kohle. In Berührung mit einem brennenden Körper gebracht, entzündet es sich und brennt unter Bildung eines dicken Rauches, der mit viel Bromwasserstoffsäure gemengt ist.

Balard glaubt, diese Verbindung bilde sich auch, wenn die durch Chlor gelb gefärbten Mutterlaugen der Salinen destillirt werden. Wenn es sich also verhält, und die Meinung Balards verdient alles Zutrauen, so wäre es sehr wünschenswerth durch die Analyse genau die Natur dieses auf beiderlei Weise bereiteten Körpers zu erforschen. Dem Entdecker des Broms kömmt es zu, uns mit der in der Mutterlauge existirenden organischen Substanz näher bekannt zu machen, welche Doppeltkohlenwasserstoff an das Brom abgibt.

Joddoppeltkohlenwasserstoff (Kohlenwasserstoffiod).

Faraday, Ann. de Ch. et Ph. XVI, 88.

3165. Faraday erhielt, indem er Jod in einem mit ölbildendem Gase erfüllten Ballon den Sonnenstrahlen aussetzte, Krystalle von einer neuen Verbindung, welche sich nach

und nach erzeugt hatte, ohne daß Jodwasserstoffsäure dabei sich bildete. Wird diese Substanz durch Aetzkali gereinigt, so zeigt sie folgende Eigenschaften:

Sie ist farblos, krystallinisch, schmeckt süßlich und riecht angenehm; die Elektrizität leitet sie nicht. Erhitzt man sie, so schmilzt sie und verflüchtigt sich zuletzt. Der Dampf verdichtet sich in prismatischen oder tafelförmigen Krystallen. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich und scheidet Jod ab. In der Flamme einer Lampe brennt sie und liefert Jod und Jodwasserstoffsäure.

In Alkohol und Aether ist diese Verbindung auflöslich, dagegen löst sie sich weder im Wasser noch in den Alkalien oder in den Säuren auf. Zwischen 150 und 200° wird sie durch konzentrirte Schwefelsäure zersetzt. Sehr interessant würde es seyn, wenn man diesen Körper einer genauen Analyse unterwerfen wollte.

Alkohol oder Bihydrat des Doppeltkohlenwasserstoffs.

Syn. Weingeist; Weinalkohol. Lat. Spiritus vini; Alcohol. Franz. Alcool; Esprit de vin.

Lowitz, Crell. Ann. 1796. I, 195. Richter, ebend. 1796. II, 211. Dubuc, Schweigger Journ. XIX, 292. Th. Saussure, Gilberts Ann. XXIX, 118 u. 268. Derselbe, Ann. de Chim. LXXXIX, 273. Gay-Lussac, ebend. VC, 311. Houton, Schweigg. Journ. XIX, 301 und Gilbert Ann. XXVIII, 349. Sömmering, Journ. de Pharm. XV, 105. Hutton, Biblioth. univ. LIII, 3. Fabroni Ann. de Chim. XXX, 222. von Marum ebendas. XXI, 322. Chaptal ebendas. XXXV, 3 u. XXXVI, 113 u. XXXVII, 3. Brande, Ann. de Chim. et Ph. VII, 76. Pajot des Charmes, ebendas. XXIX, 328. Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 93. Rudberg, Pogg. Ann. XIII, 196. S. auch Fechner Rep. d. org. Chem. I, 334 u. II, 671. Graham, Schweigg. Journ. IV, 183. Tralles, Gilbert Ann. XXXVIII, 349.

3166. Der Alkohol ist ein Produkt, dessen Entdeckung man Arnold de Villeneuve, einem berühmten Chemiker, der 1300 nach Chr. G. in Montpellier lebte, zuschreibt. Wahrscheinlich aber war seine Existenz schon früher bekannt, denn

man kannte ſchon lange den Gebrauch der zu ſeiner Bereitung erforderlichen Deſtillirapparate.

Der Alkohol bildet ſich ſtets bei der Gährung zuckerhaltiger Flüſſigkeiten. Man ſcheidet ihn durch Deſtillation aus den verſchiedenen geiſtigen Flüſſigkeiten, die durch Gährung gewonnen werden, und zwar entweder in den wärmern Ländern Europa's aus Wein und im Norden aus Kartoffeln oder verſchiedenen Getreidarten.

Es genügt hier einſtweilen die Angabe, daß der Alkohol ſich aus Branntwein oder beſſer noch aus dem gewöhnlichen im Handel vorkommenden Weingeiſt durch verſchiedene Verfahrungsarten abſcheiden läßt. Das einfachſte Verfahren beſteht darin, daß man friſch ausgeglühten, ganz entwäſſerten Kalk noch warm in eine Deſtillirblaſe oder in eine Retorte bringt, und darin ganz erkalten läßt. Man gießt auf dieſen Kalk ein dem ſeinigen gleiches Gewicht käuflichen Weingeiſt und läßt das Gemenge 24 Stunden lang ruhig ſtehen. Nach Ablauf dieſer Friſt deſtillirt man nun ganz langſam im Waſſerbad. Das erhaltene Produkt iſt reiner Alkohol. Die zuletzt aufgefangenen Antheile enthalten jedoch immer noch etwas Waſſer und müſſen beſonders aufbewahrt werden. Sollte der angewandte Weingeiſt zu ſchwach geweſen ſeyn, ſo würde durch eine einzige Deſtillation nicht alles Waſſer aus ihm abgeſchieden werden können, und man muß dann die Operation mit Kalk noch einmal wiederholen. Sobald das ſpezifiſche Gewicht des erhaltenen Alkohols bei wiederholter Deſtillation über Kalk ſich nicht mehr ändert, ſo kann man ihn als ganz rein betrachten.

Statt des Kalkes kann man auch friſch ausgeglühtes kohlenſaures Kali oder geſchmolzenes eſſigſaures Kali anwenden; da aber dieſe beiden Salze keinen beſondern Vortheil darbieten, ſo wendet man gewöhnlich den Kalk bei der Deſtillation an. Das kohlenſaure Kali kann auf eine andere Weiſe gebraucht werden, welche Raymund Lullius zuerſt bekannt machte. Wenn man waſſerhaltigen Alkohol mit trocknem kohlenſaurem Kali zuſammenbringt, ſo bemächtigt ſich dieſes des Waſſers und löſt ſich darin auf, während der entwäſſerte Alkohol darüber ſchwimmt.

Auch andere mehr oder weniger geeignete Körper hat man zur Entwässerung des Alkohols anzuwenden versucht, wie z. B. gebrannten Gyps, geglühten Thon, kohlensaures und schwefelsaures Natron, und hat sich dadurch überzeugt, daß zwar alle diese Körper geeignet sind, den Alkohol bis auf einen gewissen Grad zu konzentriren, daß sie aber durchaus das Wasser nicht gänzlich daraus zu entfernen vermögen; nur diejenigen Körper, welche das Wasser äußerst begierig anziehen, können zu diesen Resultat führen. Unter diesen aber gibt es mehrere, deren Anwendung andere dabei obwaltende Umstände verbieten. Die Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsenikſäure z. B. zerstören den Alkohol und verwandeln ihn in Aether. Aetzkali und Natron verändern ihn ebenfalls, besonders wenn die Luft auf das Gemenge frei einwirken kann. Das Chlorcalcium löst sich im Alkohol fast ebenso leicht wie im Wasser auf, woraus folgt, daß bei der Destillation dieser Körper den Alkohol erst bei einer Temperatur fahren läßt, die seinen Siedepunkt übersteigt und bei welcher er selbst wieder eine Spur Wasser verliert. Man darf also hinsichtlich der Anwendung dieser verschiedenen Stoffe wenig hoffen, außer etwa von Letzterem, den man schon häufig statt des gebrannten Kalkes anwendet.

Man glaubt beobachtet zu haben, daß durch die verschiedenen Destillationen, die zur Entwässerung des Weingeistes erforderlich sind, der Alkohol in seiner Mischung durch die Reaction einiger der angewendeten Stoffe verändert würde. Es ist aber ziemlich wahrscheinlich, daß die Veränderung, welche man in dem Geschmacke und andern physikalischen Eigenschaften wahrnimmt, nur allein davon herrührt, weil er nun begierig Wasser anzieht, und daß demnach seine chemische Mischung unverändert geblieben ist.

Man hat ferner geglaubt, und dieß verdient nur deshalb einige Aufmerksamkeit, weil viele Chemiker zu verschiedenen Zeiten diese Beobachtung gemacht haben, daß das Destillationsprodukt immer etwas von der fixen zur Entwässerung angewandten Substanz enthielte. Der durch Kalk entwässerte Alkohol soll Spuren von Kalk enthalten, wodurch er die Eigenschaft erhält, den Veilchensyrup grün zu färben;

auch andere Konzentrations-Substanzen will man darin gefunden haben, was im allgemeinen auch als wahr angenommen werden darf. Allein man darf nicht glauben, daß diese Körper sich wirklich verflüchtigt haben, sondern man muß einfach annehmen, daß dieselben bei der Destillation bloß mechanisch herübergerissen werden, was immerhin schwer zu vermeiden ist, selbst wenn man auch mit einer Destillirblase operirt.

3167. Zur Rectifikation des Weingeistes hat man andere Methoden vorgeschlagen, allein sie sind nicht als praktisch zu betrachten; übrigens sind sie sehr interessant und werfen viel Licht auf die Eigenschaften des Alkohols.

Stellt man in den luftleeren Raum Weingeist neben ein Gefäß mit gebranntem Kalk, so verliert jener nach und nach sein Wasser und verwandelt sich in absoluten Alkohol.

Dieses Resultat ist leicht erklärlich, denn der Kalk, der keine Verwandtschaft zum Alkoholdampf hat, vermag diesen aus den damit erfüllten Raum nicht wieder zu entfernen, und ist dieser einmal damit gesättigt, so kann er nicht mehr davon aufnehmen. Das Wasser dagegen wird durch den Kalk absorbirt in dem Maaße als es verdampft und verbindet sich so gänzlich mit dem Kalk, mit dem es ein Hydrat bildet. Dieses Verfahren ist langwierig und kostspielig, denn eine Portion Alkohol destillirt über und rinnt an den Seitenwänden der Glocke oder auf den Teller der Luftpumpe herab. Man benützt daher dasselbe nicht, wenn es sich darum handelt, absoluten Alkohol zu bereiten. Es leuchtet von selbst ein, daß man sich des Chlorcalciums nicht statt des Aetzkalkes bedienen kann, denn bei einem gewissen Punkt würde es den Alkohol und das Wasser mit fast gleicher Leichtigkeit absorbiren, so daß die Operation von selbst aufhören würde, noch ehe der Alkohol wasserfrei wäre.

Pajot Descharmes, der dieses Verfahren zuerst in Vorschlag brachte, wandte Chlorcalcium an und begnügte sich damit, unter eine Glocke zwei Gefäße zu stellen, von denen das eine das Chlorcalcium und das andere den zu konzentrirenden Weingeist enthält. Die also bewirkte Rektifikation geht langsam, ist minder vollkommen und verursacht einen

großen Verlust an Alkohol. Graham empfahl später den Aetzkalk statt des Chlorcalciums und der Luftpumpe.

Es gibt noch ein ganz eigenthümliches Verfahren, um den Branntwein oder selbst den Weingeist zu konzentriren; es besteht darin, daß man diese Flüssigkeiten in eine Blase oder überhaupt in eine thierische Membran bringt. Das Wasser dringt nun allmählig durch die thierische Haut und verdampft, während der Alkohol sich konzentrirt. Die Membran hat also mehr Anziehung zum Wasser als der Alkohol, daher dringt jenes durch dieselbe und verdampft auf deren Oberfläche, während der Alkohol dadurch konzentrirt wird. Dieses Verfahren ist jedoch langwierig und liefert stets Alkohol, der etwas Fett aufgelöst enthält und folglich aufs Neue destillirt werden muß. Sömmering, der diese Methode zuerst kennen lehrte, räth die Blase innen mit einer oder zwei Schichten Leim zu überziehen.

Die Personen, welche mit Schmugglen von Weingeist sich abgeben, bringen häufig denselben in Blasen nach Paris, welche ungefähr bis zu zwei Dritteln mit angefüllt sind und unter der Kleidung auf den Bauch, den Rücken oder die Brust gelegt werden und so die Form des Körpers annehmen. Diese Leute haben schon lange bemerkt, daß der Weingeist, nachdem er längere Zeit in diesen Blasen gewesen war, an Volum verloren, an Gehalt aber gewonnen hatte, was sich aus oben erwähnten Konzentrationsmethoden genügend erklärt.

3168. Der reine Alkohol ist ein farbloses, äußerst flüssiges Liquidum, das sich viel leichter als das Wasser bewegt, schwach aber angenehm riecht und einen scharfen und brennenden Geschmack besitzt, der aber durch Verdünnen mit Wasser bedeutend schwächer wird. Dieser brennende Geschmack rührt zum Theil daher, weil er den lebendigen weichen Theilen, mit denen er in Berührung gebracht wird, Wasser entzieht und sie zum Gerinnen bringt, wenn sie von eiweißartiger Beschaffenheit sind. Deshalb verursacht auch der in die Adern eingespritzte Weingeist einen plötzlichen Tod, indem er das Blut gerinnen macht. Selbst auf die zartere Haut des Körpers kann er so kräftig einwirken, daß diese Theile absterben, und wenn er in den Magen kommt, so zieht er sogar den

Tod oft nach ſich. Dieſe giftigen Wirkungen hören auf, wenn er verdünnt iſt; in kleinen Gaben genommen, erregt er die Körperkraft, während er dagegen in größern Doſen ſie zerſtört und Trunkenheit verurſacht.

Brodie und Orfila haben ſehr genaue Verſuche mit dem Alkohol angeſtellt und dadurch die Art, wie er auf die thieriſche Oekonomie wirkt, näher erforſcht. In die Adern eingeſpritzt, tödtet er mechaniſch dadurch, daß er das Blut gerinnen macht. In das Zellgewebe eingeſpritzt, wird er abſorbirt und führt bald den Tod herbei. Das Blut iſt dann rings um die Stelle, an welcher operirt wurde, geronnen. Endlich führt er auch, wenn er in den Magen gebracht wird, den Tod herbei und es zeigt ſich dann eine dreifache Komplikation der Erſcheinungen, welche herrühren, theils von der Einwirkung auf innere Magenhäute, die ſich ſtark entzünden, theils von der Einwirkung auf das Blut, welches gerinnt und endlich von der Einwirkung auf das Gehirn. Die letztere beginnt nur durch eine Aufregung des Organs und endigt, wie bekannt, durch eine gänzliche Abſpannung oder Fühlloſigkeit.

Das ſpezifiſche Gewicht bei der Temperatur von 15° iſt 0,7947, bei 17° iſt es 0,97235, bei 20°—0,791, bei 78,41°—0,73869. Dieſe Dichtigkeiten beziehen ſich auf die des Waſſers, welches bei ſeiner größten Dichtigkeit als Einheit angenommen wurde. Nach Despretz iſt die ſpezifiſche Wärme des Alkohols 0,52.

Noch hat man den Alkohol nicht in feſtem Zuſtand darſtellen können, ſelbſt nachdem man ihn bis 59° unter Null erkältet hatte. Hutton verſichert indeſſen, daß es ihm gelungen ſey, Alkohol von 0,802 bei einer Kälte von 79° feſt darzuſtellen. Der Alkohol hatte ſich in drei Schichten getheilt; die unterſte Schicht war die ſtärkſte und Hutton hielt ſie für reinen Alkohol. Sie enthielt rechtwinklig-vierſeitige Säulen, mit pyramidaler Zuſpitzung. Dieſe Flüſſigkeitsſchicht verbreitete rauchähnliche Dämpfe und einen ſehr ſtarken Alkoholgeruch. Die beiden obern Schichten, welche man von der vorigen trennen konnte, waren gelb. Alle drei Schichten vermengten ſich beim Aufthauen wieder miteinander und gaben eine einzige Schicht gewöhnlichen Alkohol. Da Hutton ſein

Verfahren, eine so große Kälte zu erzeugen, nicht bekannt gemacht hat, so konnten seine Versuche nicht wiederholt werden. Man darf übrigens seine Resultate nicht so unbedingt annehmen, weil er nie auf die Zweifel, die man dagegen aufstellte, geantwortet hat.

Gay-Lussac hat die Zusammenziehung bestimmt, welche der Alkohol von seinem Siedepunkt an abwärts erleidet; die Resultate seiner Beobachtungen finden sich in folgender Tafel vereinigt, in welcher das Volum des Alkohols bei seinem Siedepunkt als 1,000 angenommen ist.

Temperatur nach der Centesimal-Scala.	Volums des Alkohols.	Temperatur nach der Centesimal-Scala.	Volum des Alkohols.
78,4	1000,0	38,4	954,4
73,4	994,4	33,4	948,9
68,4	988,6	28,4	943,6
63,4	982,5	23,4	938,6
58,4	975,7	18,4	934,0
53,4	970,9	13,4	929,3
48,4	965,3	8,4	924,5
43,4	960,0	3,4	919,9

Nach Gay-Lussac siedet der Alkohol bei dem Barometerstand 0,76 Meter bei der Temperatur von 78,41°. Ein Volum kochender Alkohol gibt 488,3 Volume Alkoholdampf; wenn nämlich das Volum des Letztern bei 100° bestimmt wird. Die Dichtigkeit des Alkoholdampfes ist nach Gay-Lussac 1,6153 oder nach seiner Zusammensetzung berechnet gleich 1,6011. Nach Despretz verhält sich die gebundene Wärme des Alkohols zu der des Wassers wie 331,9 zu 531.

3169. Bei höhern Hitzgraden wird der Alkohol in gasförmige Produkte zersetzt, welche auf gleiche Volume Wasserstoff, Halbkohlenwasserstoff und Kohlenwasserstoff sich reduziren lassen müssen. Th. von Saussure, der die Mischung des Alkohols näher studirt hat, ließ durch eine rothglühende Porzellanröhre Alkoholdampf streichen. Die Operation wurde so langsam ausgeführt, daß sie vierzehn Stunden dauerte. Es setzte sich auf die innern Röhrenwände eine Spur von Kohle ab. Die gasförmigen Produkte wurden durch eine lange mit Eis umgebene Röhre geleitet, in der etwas von

einem flüchtigen, blätterig krystallinischen Körper sich absetzte. Es war ohne Zweifel Naphtalin; dieses war aber zugleich von einem andern flüssigen und ölartigen Produkt begleitet, welches bräunlich gefärbt, empyreumatischen benzoeähnlichen Geruch besitzt. Das Gasgemenge von 0,586 spezif. Gewicht, in welchem der Kohlensäuregehalt höchstens 0,005 beträgt, absorbirte 1,22 seines Volums Sauerstoffgas, indem es 0,8115 kohlensaures Gas gab. Also zeigt dieses Gas, gerade wie der Doppeltkohlenwasserstoff, zwischen der Kohlensäure, die es bildet und dem Sauerstoffgas, welches es verzehrt das Verhältniß von 3 : 2, was in seinen Elementen, die zur Bildung von Wasser und Doppeltkohlenwasserstoff erforderlichen Verhältnisse andeutet.

Läßt man durch ein Gemenge von Sauerstoff und Alkoholdampf einen elektrischen Funken schlagen, so entzündet sich letzterer und brennt mit Explosion. Der Alkoholdampf erfordert das dreifache seines Volums Sauerstoffgas und liefert das doppelte Volum Kohlensäure und das dreifache Volum Wasserdampf. Entzündet man den Alkohol im Kontakte mit der Luft, so fängt dessen ganze Oberfläche Feuer und brennt mit hoch lodernder blasser Flamme. Hält man große kalte Körper in die Flamme des reinen brennenden Alkohols, so setzt sich an diese etwas Ruß ab. Der schwache Alkohol brennt schwieriger und mit blauer minder leuchtender Flamme, und setzt auch keinen Ruß ab.

Verbrennt man den Alkohol mittelst eines Dochtes, um welchen man einen spiralförmig gebundenen Platindraht gesetzt hat, und löscht dann die Flamme plötzlich aus, so glüht der Platindraht fort, so lange noch Alkohol vorhanden ist. Die Verbrennung des Alkoholdampfes geht ununterbrochen fort, sie findet aber unvollkommen statt und es bildet sich außer Kohlensäure und Wasser unreine Essigsäure, die man Lampensäure genannt hat, und welche als stechend unangenehm riechender Dampf sich verflüchtigt.

Bringt man Platinschwarz mit einer kleinen Menge Alkohol in Kontakt, so erhitzt sich dieses bis zum Erglühen und entzündet den Alkohol, der sich in Wasser und Kohlensäure verwandelt. Befeuchtet man das Platinpulver stärker, oder

bringt man es, was noch besser ist, mit Luft in Berührung, welche Alkoholdämpfe enthält, so findet die Verbrennung bei noch niedrigerer Temperatur statt; der Sauerstoff wird auch absorbirt und es bildet sich durch die Oxydation des Alkohols wirkliche konzentrirte Essigsäure, deren Dämpfe in dem Maaße als sie sich bilden, sich auch wieder verflüchtigen. Diese merkwürdige Erscheinung ist von E. Davy entdeckt und nachher von Döbereiner sorgfältig studirt worden.

Der letztere Chemiker hat bewiesen, daß die Essigsäure nicht das einzige Produkt der Verbrennung des Alkohols unter Einfluß des Platinschwarzes ist, sondern daß durch diese Reaction zugleich auch ein eigenthümlicher ätherischer Körper gebildet wird, den wir weiter unten als Acetal beschreiben werden.

Liebig hat beobachtet, daß wenn die Produkte der langsamen Verbrennung des Alkohols durch Platinschwarz mit Aetzkali in Kontakt gebracht werden, sich eine gelbe Substanz absetzt, deren Natur noch nicht bekannt ist. Derselbe Chemiker versichert auch, daß gewisse Varietäten von fein zertheiltem Platin, z. B. dasjenige, welches man erhält, indem man das Chlorplatin durch Zink fällt, den Alkohol unter Sauerstoffabsorption zersetzen, ohne daß weder Essigsäure noch Kohlensäure erzeugt wird. Ohne Zweifel bildet sich ein neues gasförmiges Produkt, was aber noch nicht näher untersucht worden ist *).

Läßt man alle die erwähnten zufälligen Umstände unbeachtet, so ist wenigstens gewiß, daß der Alkohol unter dem Einflusse der Luft und des Platinschwarzes Wasser und Essigsäure gibt, welche sich nach folgender Formel bilden:

$$C^8 H^{12} O^2 + O^4 = C^8 H^8 O^4 + H^4 O^2$$

Die hauptsächlichsten Folgerungen, die sich daraus ergeben, sind bereits anderwärts besprochen worden.

Statt des Platinschwarzes kann man auch minder fein zertheiltes Platin anwenden, allein man muß dasselbe dann vorher auf 60 bis 100° erhitzen.

---

*) Hr. Prof. Liebig hat diesen Gegenstand bereits näher erforscht. S. Poggendorff Annalen. Bd. 36. S. 275. Einen Auszug dieser interessanten Abhandlung lassen wir als Zusatz nach dem Artikel Äther folgen. A. u. E.

Ersetzt man bei dieser Reaction die atmosphärische Luft durch Sauerstoffgas, so erglüht das Platinschwarz stets lebhaft. Befeuchtet man z. B. Platinschwarz mit Alkohol und bringt das feuchte Pulver in eine Flasche Sauerstoffgas, so findet augenblicklich eine lebhafte Verbrennung statt; das Pulver wird rothglühend und sprüht Funken; der Alkohol entzündet sich und der Prozeß ist bald beendigt, weil jener schnell verzehrt ist.

3170. Schon Th. von Saussure erforschte die Zusammensetzung des Alkohols, indem er denselben durch Feuer zersetzte. Gay-Lussac bestimmte sein Atomgewicht, indem er die Dichtigkeit seines Dampfes fand. Eine unmittelbare Analyse dieser Flüssigkeit mittelst Kupferoxyd haben Boullay und ich geliefert, und unsere Untersuchungen über die Aether haben jene ersteren Resultate bestätigt. Der Alkohol besteht demnach aus

8 At. Kohlenstoff . .	306,08	oder	52,67
12 At. Wasserstoff . .	75,00		12,90
2 At. Sauerstoff . .	200,00		34,43
1 At. Alkohol . . .	581,08		100,0

oder anders ausgedrückt aus

4 Vol. Doppeltkohlenwasserstoff	356,08	61,27
4 Vol. Wasser . . .	225,00	38,73
4 Vol. Alkohol . . .	581,08	100,00

3171. Bei niedriger Temperatur erleidet der Alkohol an der Luft keine schnelle Veränderung, ausser daß er eine gewisse Menge Wasser anzieht und schwächer wird, wenn die Luft feucht ist. Zugleich absorbirt er etwas Luft, die aber durch Kochen leicht wieder ausgetrieben werden kann. Der Alkohol absorbirt von Sauerstoffgas mehr als das Wasser; nach Saussure nimmt er 0,16 seines Volums auf, während das Wasser nur 0,065 davon absorbirt.

Eine Temperatur von 100 oder 120° ändert die Einwirkung der Luft auf den Alkohol. Es findet dann jene langsame Verbrennung statt, von der bereits weiter oben die Rede war, und welche die Bildung von Essigsäure bewirkt. Diese Säure kann sich auch bei gewöhnlicher Temperatur bilden, aber dann geht der Prozeß außerordentlich langsam vor sich.

3172. Der Alkohol hat eine starke Verwandtschaft zum Wasser, und wenn man ihn damit mischt, so wird etwas Wärme frei. Mischt man ihn dagegen mit Schnee oder gestoßenem Eis, so wird Kälte erzeugt, denn bringt man z. B. wasserfreien Alkohol von 0° Temp. mit Schnee von 0° zusammen, so kann die Temperatur bis auf — 37° fallen, wenn das angewendete Schneequantum dasjenige, welche der Alkohol schmelzen kann, etwas übersteigt.

Mengt man Alkohol mit Wasser, so findet eine Volumverminderung statt, welche so lange noch zunimmt, bis das Gemenge aus 100 Th. Alkohol und 116,23 Th. Wasser besteht. Nach Rudberg enthalten 100 Volume dieses Gemenges bei 15° Temp. 53,739 Volume wasserfreien Alkohol und 49,836 Wasser, welche sich um 3,775 Volume zusammengezogen haben, d. h. 103,775 haben 100 gegeben. Sein spez. Gewicht ist 0,927 bei 15°. Von diesem Punkt an wird die Volumverminderung nach und nach immer geringer, hört endlich ganz auf und es scheint sogar zuletzt eine Volumvermehrung einzutreten. Thillaye hat wirklich früher schon die Beobachtung gemacht, daß wenn man sehr wasserhaltigen Alkohol, dessen spez. Gewicht z. B. 0,954 bei 15° ist, mit einem gleichen Volum Wasser mischt, so steigt dessen spezif. Gewicht auf 0,9768. Veränderte sich das Volum des Weingeistes und Wassers nicht, so würde die Dichtigkeit des Gemenges 0,9772 seyn müssen.

Nicht minder gewiß ist es, daß auch der Alkohol und das Wasser sich immer zusammenziehen, wenn sie miteinander gemischt werden, und dieß gilt für jedes Mischungsverhältniß. Nimmt man aber wasserhaltigen Alkohol, so daß das Gemisch sich stark zusammenzieht, so ist begreiflich, daß, indem man eine gewisse Menge Wassers hinzugibt, die ursprüngliche Kontraktion abnimmt und selbst als Ausdehnung erscheinen kann.

Alle diese Resultate werden klarer, wenn man folgende von Rudberg berechnete Tafel studirt. Sie gründet sich auf die Versuche, welche Gay-Lussac mit reichhaltigerem Weingeist bis herab zu 30 Proz. Gehalt anstellte und die Tralles für die folgende Grade auffand.

Alkoholvolume, die in 100 Th. enthalten sind.	Zusammenziehung, in Prozenten des Volums der Flüssigkeit ausgedrückt.	Alkoholvolume, die in 100 Th. enthalten sind.	Zusammenziehung, in Prozenten des Volums der Flüssigkeit ausgedrückt.
100	0	50	3,745
95	1,18	45	3,64
90	1,94	40	3,44
85	2,47	35	3,14
80	2,87	30	2,72
75	3,19	25	2,24
70	3,44	20	1,72
65	3,615	15	1,20
60	3,73	10	0,72
55	3,77	5	0,31

Diese Tafel gibt das Maximum der Zusammenziehung bei einem Gehalt von 55 Proz. absoluten Alkohol an; Rudberg aber hat es durch seine Versuche für den Gehalt von 54 Proz. Alkohol bestimmt. Man hat also:

	Dem Volum nach.	Dem Gewicht nach.	Sauerstoffgehalt.	
Alkohol	54,00	42,91	44,78	1
Wasser	49,77	49,77	44,25	3
	103,77	92,68		

Der Alkohol bildet demnach mit dem Wasser ein Hydrat $C^8 H^{12} O^2 + H^{12} O^6$, welches dadurch schon sich als eine bestimmte Verbindung charakterisirt, daß seine Bildung dem Maximum der Zusammenziehung entspricht, welche beide Körper bei ihrer Mischung erleiden.

Die absolute Zusammenziehung variirt mit der Temperatur. Aus den Versuchen von Tralles hat man folgende Resultate gefunden:

bei + 4°	3,97
bei + 14°	3,77
bei + 17,5°	3,60
bei + 37,5°	3,31

woraus man ersieht, daß sie sich mit der Temperatur gleichmäßig vermindert, ein Resultat, was leicht voraus zu sehen war, denn es stimmt mit der verminderten Zusammenziehung, welche stets durch die gegenseitige Entfernung der kleinsten Theilchen von einander verursacht werden muß, ganz überein.

Mischt man Alkohol mit Wasser, so vermindert sich seine Flüchtigkeit ebenso wie seine Ausdehnung, die er durch die Wirkung der Wärme erleidet. Destillirt man aber den wäßrigen Alkohol, so ist der übergegangene Antheil stets reicher an Alkohol als die im Destillirgefäß zurückbleibende Portion, und die Temperatur bei welcher die Flüssigkeit kocht, steigt allmählig.

3173. Der Alkohol löst einige Tausendtel Schwefel auf. Die in der Siedhitze gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten kleine körnige, stark glänzende und fast farblose Krystalle ab. Diese Auflösung riecht eigenthümlich und unangenehm nach Schwefelleber. Das Wasser fällt den Schwefel daraus. Um eine mehr schwefelhaltige Auflösung zu bereiten, gebrauchte Lauraguais den Kunstgriff und brachte beide Körper in Dampfgestalt zusammen. Zu dem Ende läßt man den Schwefel in einem Destillirgefäß kochen, das mit einem Helm versehen ist, in welchem man eine Flasche mit Alkohol hängt. Es verdichtet sich eine röthlichgelbe Flüssigkeit, welche Schwefelwasserstoff enthält, der auf Kosten des Alkohols gebildet worden und die Eigenschaft besitzt, Metallauflösungen zu fällen. Lauraguais schätzt die auf diese Weise vom Alkohol aufgelöste Schwefelmenge ungefähr auf 1 Prozent.

Der Alkohol löst auch den Phosphor auf, und dieser erfordert zur Auflösung 320 Th. kalten und 240 Th. kochenden Alkohol; beim Wiedererkalten setzt sich der überschüssig aufgelöste Phosphor wieder ab. Wird die gesättigte Auflösung mit der Luft in Berührung gebracht, so leuchtet sie im Dunkeln, besonders wenn man sie mit Wasser mischt. Setzt man eine zur Hälfte mit einer solchen Auflösung gefüllte Flasche in ein Gefäß mit kochendem Wasser, so bilden die phosphorhaltigen Alkoholdämpfe, welche aus der Flasche fortgehen, noch ehe die Flüssigkeit den Siedepunkt erreicht, im Dunkeln eine mehrere Zoll hohe schwache Flamme, die aber nicht wärmt.

Das Chlor wird durch den Alkohol absorbirt, dieser dadurch aber zersetzt. Es bildet sich viel Salzsäure und verschiedene Produkte, welche wir weiter unten betrachten werden. Diese Produkte sind Essigäther, ein chlorhaltiges Oel, welches ich Chloralkoholöl nenne und endlich zwei sehr aus-

gezeichnete Körper, welche Chloral und Chloroform genannt wurden.

3174. Das Brom wirkt ohne Zweifel ganz ähnlich wie das Chlor auf den Alkohol. Man kennt wenigstens bereits das Bromal und Bromoform.

Um Bromal darzustellen, gießt Löwig Brom in absoluten Alkohol. Es findet dann eine lebhafte Reaction statt, begleitet von beträchtlicher Wärmeentbindung, wobei viel Bromwasserstoffsäure gebildet wird. Mit der Flasche, in welcher das Gemisch gemacht wird, verbindet man drei woulf'sche Flaschen; die erste bleibt leer, in die zweite gibt man Wasser und in die dritte eine Alkaliauflösung. Die Reaction hat erst dann vollständig statt gefunden, nachdem man zu einem Theil Alkohol ungefähr 15—20 Th. Brom gegeben hat.

In der leeren Flasche findet man Bromal, Hydrobromäther und eine krystallinische Substanz, welche man für Bromkohlenstoff hält. In der Flasche, in welcher das Gemenge gemacht worden, bleibt Bromal mit Bromalkoholöl gemischt zurück.

Man gibt die Produkte dieser beiden Flaschen zusammen und schüttelt sie mit Schwefelsäure, welche das Bromal abscheidet. Eine ähnliche Behandlung wird noch ausführlicher beim Chloral beschrieben werden.

Das Bromal ist flüssig, farblos, fühlt sich fett an und macht auch auf Papier Flecken, welche aber an der Luft wieder verschwinden, indem sich das Bromal verflüchtigt und zwar ohne eine Veränderung zu erleiden. Es löst sich im Wasser auf. Wird die Auflösung abgedampft, so erhält man große Krystalle von wasserhaltigem Bromal. Dieses ist äußerst leicht schmelzbar und zerfließt schon in der Hand. Das wasserfreie Bromal zieht die Feuchtigkeit der Luft an und liefert dann Krystalle, welche denen des hydratischen Bromals sehr ähnlich sind. Die konzentrirte Schwefelsäure entzieht dem wasserhaltigen Bromal das Wasser und es bildet sich wieder wasserfreies Bromal. Letzteres löst Brom auf, ohne eine Veränderung zu erleiden; ebenso löst es auch Schwefel und Phosphor auf. Die wasserfreien Alkalien verändern es nicht; dagegen entziehen die wasserhaltigen Alkalien ihm Brom und

verwandelt es in Bromoform. Zugleich bildet sich etwas ameisensaures Alkali.

Die Zusammensetzung des wasserfreien Bromals wird wahrscheinlich durch $C^8 H^2 O^2 Br^6$ und die des hydratischen Bromals durch $C^8 H^2 O^2 Br^6$, $H^4 O^2$ ausgedrückt.

Die Details über diesen Körper und die Theorie seiner Reaction werden viel leichter begreiflich seyn, nachdem wir zuvor das Chloral und Chloroform näher betrachtet haben werden, indem zwischen beiden Körpern eine vollkommene Analogie zu existiren scheint.

Noch kennt man kein Jodal, weiter unten aber wird das Jodoform abgehandelt werden.

Das Jod ist im Alkohol ziemlich auflöslich und färbt diesen braun. Bereitet man eine in der Wärme gesättigte Auflösung, so setzt diese beim Erkalten wieder kleine glänzende Krystalle von Jod ab. Durch Wasser wird diese Auflösung getrübt und Jod als braunes Pulver daraus gefällt. Sie zersetzt sich allmählig, besonders unter Einwirkung der Wärme; es bildet sich dann Jodwasserstoffsäure und zuletzt verbreitet sich ein ätherähnlicher Geruch. Es würde interessant seyn, den Alkohol der Einwirkung des Jods, z. B. bei 100° Hitze auszusetzen, und dann die mit der Jodwasserstoffsäure zugleich sich bildenden Produkte näher zu untersuchen.

3175. Das Kalium und Natrium zersetzen den Alkohol langsam, läßt man aber Wärme mitwirken, so entwickelt sich sehr viel Kohlenwasserstoff.

3176. Die Einwirkung der Säuren auf den Alkohol ist so merkwürdig, daß wir uns ganz ausführlich in den folgenden Artikeln darüber verbreiten müssen. Es löst derselbe fast alle starken Säuren auf und liefert, indem er auf dieselben reagirt, dreierlei Produkte damit.

Bald verliert er die Hälfte seines Wassers und verwandelt sich in Aether; auf solche Weise wirken die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsenicksäure und Fluoborsäure auf ihn.

Bald bemächtigt sich die Säure des Kohlenwasserstoffs und bildet mit dieser Basis Neutralsalze. Dieser Fall findet statt bei der Chlor-, Jod- und Brom-Wasserstoffsäure, ferner bei

der Oxalsäure, Benzoesäure und den meisten übrigen Säuren.

Bald verbinden sich die Säuren mit Doppeltkohlenwasserstoff, aber so daß sie saure Salze bilden, welche, wenn sie mit Mineralbasen neutralisirt werden, eigenthümliche Doppelsalze geben. Dieß sind die sauren Salze des Kohlenwasserstoffs, welche als Schwefel- Phosphor- und Oxal-Weinsäure bekannt sind. Bis jetzt sind es bloß die Schwefelsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure, die man auf diese Weise mit dem Doppeltkohlenwasserstoff verbinden konnte.

Endlich wirken die Säuren auch auf den Alkohol, wie auf einen brennbaren Körper und treten ihm Sauerstoff ab; dieß ist der Fall bei der Chlorsäure, Bromsäure, Chromsäure ꝛc.

Die wasserfreie Schwefelweinsäure löst sich in reinem Alkohol auf und liefert sogleich ein Bisulphat von Kohlenwasserstoff, das weiter unten beschrieben werden wird unter dem Namen Aethionsäure. Zugleich bildet sich auch wasserhaltige Schwefelsäure.

Mischt man konzentrirte Schwefelsäure mit Alkohol, so wird viel Wärme frei; es bildet sich auch ein doppeltschwefelsaurer Kohlenwasserstoff, dieser aber ist die Schwefelweinsäure. Zugleich nimmt ein Antheil Schwefelsäure noch mehr Wasser auf. Enthält aber die Schwefelsäure schon zu viel Wasser, so wirkt sie nicht schon beim bloßen Mischen auf den Alkohol ein; erhitzt man aber die Flüssigkeit, so wird dadurch die Reaction bewirkt und man erhält ebenfalls Schwefelweinsäure.

Erhitzt man zwei Theile konzentrirte Schwefelsäure mit einem Theil Alkohol, so erhält man das unter dem Namen Aether bekannte Produkt, welches Alkohol ist, der die Hälfte seines Wassers abgegeben hat.

Erhitzt man drei Theile Schwefelsäure und einen Theil Alkohol, so erhält man auch noch Aether, aber es bildet sich dann zugleich auch eine Substanz, die man schweres Weinöl genannt hat.

Erhitzt man endlich drei und einen halben oder vier Theile Schwefelsäure und einen Theil Alkohol, so entbindet sich hauptsächlich Doppeltkohlenwasserstoff; zugleich bildet sich

auch Aether und schweres Weinöl, allein viel weniger als in den vorerwähnten Fällen.

Die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf den Alkohol ist bisher noch nicht näher erforscht worden. Die wasserhaltige Phosphorsäure löst sich sehr leicht in dieser Flüssigkeit auf und gibt sogleich, leichter aber noch unter Mitwirkung einer gelinden Wärme, Schwefelweinsäure. Erhitzt man das Gemenge noch stärker, so bekommt man Aether.

Die Arsenikſäure gibt mit dem Alkohol auch Aether, noch aber hat man die Bildung einer Arsenikweinsäure nicht nachgewiesen.

Auf gleiche Weise verhält sich die Fluoborsäure.

Der Alkohol und die Salpetersäure reagiren sehr heftig aufeinander. Mischt man Alkohol mit dem gleichen Gewichte rauchender Salpetersäure, so erhitzt sich das Gemenge sehr stark, fügt man aber zugleich noch etwas konzentrirte Schwefelsäure hinzu, so kann selbst eine Entzündung statt finden. Wendet man weniger starke Salpetersäure an, und erwärmt das Gemenge gelinde, so kocht es bald. Fährt man fort zu feuern, so wird die Reaction so lebhaft, daß selbst eine Explosion erfolgen kann. Es entbindet sich nun Kohlensäure, Stickstoffoxyd und Salpeteräther; in der Flüssigkeit erzeugt sich zugleich Essigsäure, Oxalwasserstoffsäure und auch Oxalsäure. Letztere kann sogar krystallinisch dargestellt werden, obschon in geringer Menge.

Gehörig verdünnter Alkohol kann mit Chlorsäure und Bromsäure gemischt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Wasserfreier Alkohol verhält sich dagegen nicht so; die Bromsäure verwandelt ihn in Essigäther, während Brom frei wird. Die konzentrirte Chlorsäure verwandelt ihn in konzentrirte Essigsäure, ohne daß dabei Kohlensäure gebildet wird. Dieser Versuch ist mit Gefahr verbunden, indem das Gemenge oft explodirt. Mischt man die Chlorsäure nur mit wenig Alkohol, so entzündet sich dieser und verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Säure. Ist der Alkohol mit einer größern Menge Wassers verdünnt, so verwandelt ihn die Chlorsäure in Essigäther.

3177. Der Alkohol und die Säuren bieten schon durch bloßes Vermengen miteinander eine andere Reihe von Erscheinungen dar, welche Chevreul zuerst beobachtete und über die Pelouze später sehr interessante Untersuchungen anstellte.

Der Alkohol, der Aether, der Essigäther und ohne Zweifel viele ähnliche Flüssigkeiten hüllen mehr oder minder die Eigenschaften selbst der kräftigsten Säuren ein. So reagirt z. B. die konzentrirte mit Alkohol gemischte Schwefelsäure auf kein neutrales kohlensaures Salz; dagegen aber wirkt sie auf das essigsaure Kali ein und entbindet daraus ziemlich viele Dämpfe von Essigsäure gemengt mit Essigäther.

Salzsäure im Alkohol aufgelöst, wirkt ebenfalls nicht auf kohlensaures Kali, zersetzt aber die Kreide, den Marmor und die Carbonate vom Strontian, der Magnesia und dem Natron.

Die Salpetersäure mit Alkohol gemischt, zersetzt das kohlensaure Kali nicht; sie wirkt dagegen lebhaft auf den kohlensauren Kalk und Strontian und langsam auf die Carbonate von Magnesia, Baryt und Natron.

Die Essigsäure, Weinsteinsäure und Paraweinsteinsäure im Alkohol aufgelöst, zersetzen kein kohlensaures Salz.

Die Zitronensäure mit Alkohol gemischt, zersetzt das Kali- und Magnesiacarbonat, wirkt aber nicht auf das Baryt- Strontian- und Kalksalz.

Die Oxalsäure wirkt auf die Strontian- Kalk- und Magnesiacarbonate, zersetzt aber die von Kali und Kalk nicht.

Diese Versuche zeigen, daß eine alkoholhaltige Flüssigkeit gegen die Reactionspapiere und gegen gewisse Reagentien neutral sich verhalten kann, obschon sie eigentlich sehr sauer ist. Selbst etwas Wasser würde nicht hinreichen, um die saure Reaction hervorzurufen, denn wenn man Essigsäure im Alkohol aufgelöst mit einer wäßrigen Auflösung von kohlensaurem Kali mischt, so wird dieses letztere Salz unverändert wieder gefällt.

Diese verschiedenen Thatsachen lassen sich nicht genügend erklären. Man sieht wohl, daß der Alkohol, der die Elektrizität nicht leitet, mit den Säuren schlecht leitende Gemenge bildet; wenn aber diese Ursache allein diese Erschei-

nungen hervorriefe, so könnte gar keine Reaction statt finden, was doch offenbar gegen die Erfahrung spricht. Man muß also den Grund in der verschiedenen Löslichkeit der angewandten oder erzeugten Substanzen suchen und in diesen Erscheinungen eine neue Anwendung der Berthollet'schen Gesetze erblicken.

3178. Der Alkohol löst das Kali- und Natronhydrat auf. Im ersten Augenblick lösen sich diese Körper darin auf, ohne eine Veränderung zu bewirken, allein nach einigen Stunden beginnt eine Reaction, die Flüssigkeit färbt sich gelb, wird nach und nach immer dunkler und zuletzt ganz braun. Die Veränderung, welche der Alkohol unter diesen Umständen erleidet, ist noch nicht näher untersucht worden. Gewiß ist es, daß die Luft dabei eine bedeutende Rolle spielt, allein man kann nicht sagen, ob der Alkohol und das Alkali bei Ausschluß der Luft sich nicht verändern würden. Bis jetzt hat man die Produkte, die aus der Reaction hervorgehen, welche bei dem Kontakte der Luft statt findet, noch nicht näher untersucht. Es scheint sich ein Harz und Essigsäure zu bilden. Die Flüssigkeit setzt kein kohlensaures Kali ab; und wenn man sie abdampft, so tritt ein Konzentrationsgrad ein, bei welchem die braune Substanz zerstört wird und sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Kohlenkruste bildet, unter welcher man geschmolzenes farbloses Kalihydrat findet. In diesem Zustand enthält es genau so viel Wasser als es Krystallisationswasser bedarf und erstarrt dann beim Erkalten. Während die braune Substanz zerstört wird, bildet sich etwas Kohlensäure, die sich mit dem Alkali vereinigt.

Das Lithion, der Strontian und selbst der Kalk lösen sich als Hydrate im Alkohol nur in geringer Menge auf. Es scheint aber, als ob der Alkohol mit diesen Basen eigentliche unlösliche Verbindungen bilden könne. Indessen wird er alkalisch, aber die Reaction wird erst nach der Verdampfung des größten Theils vom Alkohol bemerkbar. Das Ammoniak wird vom Alkohol in bedeutender Menge absorbirt.

Der Alkohol löst die Sulphuride der Leichtmetalle auf, und zwar die höchsten Schwefelungsstufen am leichtesten.

3179. Unter den Chloriden, Bromiden und Jodiden die im Wasser löslich sind, gibt es nur Wenige, die sich nicht zu-

gleich auch im Alkohol auflösen. Man benützt diese Eigenschaft bei der Analyse, um einige Verbindungen dieser Gattung zu scheiden, z. B. um Chlorchrom, welches im Alkohol löslich ist, von darin unlöslichem Chlorblei zu trennen. Im Allgemeinen sind die genannten Verbindungen im Alkohol minder löslich als im Wasser.

Man benützt auch diese auflösende Eigenschaft des Alkohols, um gefärbte Flammen zu erzeugen. Mit einer weingeistigen Auflösung des Chlorkupfers erhält man grüne Flammen; das Chlorstrontium gibt eine purpurrothe Flamme; selbst das Chlornatrium verändert die Alkoholflamme und ertheilt ihr ein bleiches Ansehen.

Der Alkohol löst nicht nur diese binären Verbindungen auf, sondern verbindet sich auch mit ihnen und spielt die nämliche Rolle wie das Krystallisationswasser.

So viel ich weiß, verdankt man Hellot die erste Beobachtung dieser Art. Er hat eine eigentliche krystallisirbare Verbindung zwischen dem Alkohol und dem Antimonchlorür entdeckt. Diese Verbindungen sind weder genau untersucht, noch scharf bestimmt, aber sie verdienen gewiß die Aufmerksamkeit der Beobachter. Wir führen hier einige Beispiele dieser Gattung von Verbindungen an, mit welchen Graham Versuche angestellt hat.

Das trockne Chlorcalcium verbindet sich mit Alkohol unter Wärmeentbindung und löst sich in dieser Flüssigkeit auf. Die Temperatur erhebt sich zuweilen bis zum Siedepunkt. Die Auflösung ist dick, klebrig und durchsichtig; sie kocht bei 86°. Läßt man sie im gesättigten Zustande erkalten, so liefert sie rechtwinkelige blättrige Krystalle. Der Luft ausgesetzt, ziehen diese schnell Feuchtigkeit an. Diese Verbindung enthält ungefähr 62 Proz. Alkohol.

Das wasserfreie Zinkchlorid verbindet sich gleichfalls mit Alkohol und liefert eine Auflösung, welche, nachdem sie konzentrirt und wieder abgekühlt worden, zähflüssig und klebrig wie stark eingekochter Syrup erscheint. Sie setzt bald unregelmäßige Krystalle ab, welche ungefähr 15 Proz. Alkohol enthalten.

Auch das Manganchlorid löst sich im Alkohol unter Entbindung von Wärme auf und die konzentrirte Flüssigkeit liefert Krystalle, welche 52 Proz. Alkohol enthalten.

Graham erhielt sogar Verbinduugen des Alkohols mit den Chloriden des Magnesiums und des Eisens. Es ist höchst wahrscheinlich, daß viele wasserfreie Chloride dieselbe Eigenschaft besitzen.

Es wäre interessant, in dieser Beziehung die weingeistigen Auflösungen der Sulphuride und Cyanide der Alkalimetalle näher zu untersuchen. Vielleicht bekäme man Verbindungen, welche höchst merkwürdige Reactionen darböten.

3180. Der Alkohol verbindet sich auch mit den Salzen und löst viele derselben mehr oder minder leicht auf, indem er mit einigen krystallisirbare Verbindungen bildet, in welchen er die Rolle des Krystallisationswassers spielt. Um ähnliche Verbindungen darzustellen, müssen sowohl der Alkohol als die Salze, die man anwendet, vollkommen wasserfrei seyn. Graham hat einige Verbindungen dieser Art untersucht.

Die salpetersaure Magnesia z. B. löst sich im Alkohol in so bedeutender Menge auf, daß nur vier Theile kalten und zwei Theile kochenden Alkohols erforderlich sind, um 1 Th. dieses Salzes aufzunehmen. Beim Erkalten setzen die heißen Auflösungen perlmutterglänzende Krystalle ab, welche schmelzbar sind und 73 Proz. Alkohol enthalten.

Der wasserfreie salpetersaure Kalk löst sich im Alkohol sehr leicht auf, aber die Flüssigkeit krystallisirt nur bei starker Kälte. Die Verbindung gleicht der vorigen und enthält 41 Proz. Alkohol.

3181. Nach dem Wasser wird der Alkohol am häufigsten als Auflösungsmittel gebraucht. In der Hauswirthschaft wendet man ihn vielfach an. Mit Wasser verdünnt, wird er allgemein getrunken. Man gebraucht ihn als Auflösungsmittel bei Bereitung der Firnisse. Er ist Bestandtheil der gewöhnlichen Getränke, und zwar des Weins, des Biers, Ciders und aller gegohrenen Flüssigkeiten. In der Medizin wendet man ihn als Auflösungsmittel der wirksamen Stoffe vieler rohen Arzneikörper an; die so erhaltenen Produkte heißen Tinkturen.

Im Handel findet man nie absoluten Alkohol, sondern dieser enthält stets etwas Wasser, und heißt dann Weingeist; der schwächste aber wird Branntwein genannt.

Der Werth des Branntweins richtet sich nicht immer nach dem Gehalt an absolutem Alkohol, sondern hängt auch größtentheils von seinem Aroma oder seinem eigenthümlichen Geschmack ab. Die Weingeistsorten dagegen werden immer nach ihrem Alkoholgehalt gewürdigt.

Im Handelsverkehr verlangt man daher ein Mittel, wodurch man schnell und sicher den Alkoholgehalt einer jeden geistigen Flüssigkeit bestimmen kann.

Dieses Problem würde einige Schwierigkeiten darbieten, wenn es sich nämlich darum handelt, eine Flüssigkeit zu prüfen, die zugleich Alkohol, Wasser und irgend eine salzige oder zuckerige Substanz enthält. Man müßte dann Methoden anwenden, welche weiter unten beschrieben sind, wo von der Prüfung der Weine auf ihren Alkoholgehalt die Rede ist.

Handelt es sich dagegen um die Untersuchung einer Flüssigkeit, die nur aus Alkohol und Wasser besteht, so ist es schon hinreichend ihre Dichtigkeit und ihre Temperatar zu bestimmen, denn man hat Tafeln entworfen, welche dann unmittelbar den Gehalt dieser Getränke angeben.

Ehedem begnügte man sich mit sehr unvollkommnen Verfahrungsarten. Noch vor 100 Jahren schrieb man vor, Schießpulver in einen Löffel zu thun, Weingeist darauf zu gießen und diesen dann anzuzünden. Wenn das Pulver Feuer fing, so wurde der Weingeist für gut gehalten; im entgegengesetzten Falle aber wurde er verworfen. Es ist klar, daß der spirituöse Theil, nachdem er verbrannt ist, einen wäßrigen Rückstand hinterläßt, und daß daher das Pulver mit ein und demselben Weingeiste entweder sich entzünden, oder auch ganz unverbrannt und feucht liegen bleiben konnte, je nachdem man wenig oder viel vom letztern nahm. Diese Probe wurde also aufgegeben.

Schüttelt man Branntwein stark in einer Flasche, so bilden sich auf der Oberfläche desselben eine Menge Tröpfchen, und man sagt dann der Weingeist perlt. Diese Eigenschaft besitzt der Branntwein, der die holländische Probe

hält, oder auf Cartiers Aräometer 19° zeigt und ungefähr die Hälfte seines Volums absoluten Alkohol enthält. Diese Branntweinsorte gab einen festen Anhaltspunkt, auf welchen man alle im Handel vorkommenden Weingeistsorten bezog.

Man nennt demnach Dreifünftel Spiritus denjenigen, von welchem 3 Volume mit 2 Volumen Wasser gemischt, 5 Volume Branntwein von 19° oder von der holländischen Probe geben;

Dreisechstel Spiritus ist derjenige, von welchem 3 Maaß mit 3 Maaß Wasser gemischt, 6 Maaß Branntwein von 19° geben. Dieser Dreisechstel Spiritus ist der gewöhnliche Weingeist des Handels, welcher auf Cartiers Aräometer 33° zeigt;

Dreisiebentel Spiritus ist ein Weingeist, von dem 3 Maaß mit 4 Maaß Wasser gemischt, 7 Maaß Branntwein von 19° geben. Man muß also die Bedeutung dieser allgemein üblichen Ausdrücke kennen.

In Frankreich ist das gesetzlich eingeführte Aräometer, mittelst dessen man den Alkoholgehalt der käuflichen Weingeist- und Branntweinsorten bestimmt, das Alkoholmeter von Gay-Lussac, welches unmittelbar die Volumprozente von absolutem Alkohol angibt, die in der zu prüfenden Flüssigkeit enthalten sind. Der Versuch muß bei 15° C gemacht werden. Ist die Temperatur höher oder niedriger, so findet man aus den sorgfältig berechneten Korrectionstafeln unmittelbar den wahren Gehalt der Flüssigkeit. Dieses Instrument nebst der Anweisung und den Tafeln liefert Collardeau in Paris.

Marozeau hat eine Reihe von Versuchen damit gemacht, um die den verschiedenen Graden des Instrumens entsprechenden Dichtigkeiten zu bestimmen. Wir geben hier diese Tafel, welche uns als Vergleichungspunkt dienen wird.

Die Alkoholmetergrade drücken die Prozente des bei der Temperatur von 15° C in der Flüssigkeit enthaltenen absoluten Alkohols in Volumen aus.

Grade des Alkohols.	Spezifisches Gewicht.	Grade des Alkohols.	Spezifisches Gewicht.	Grade des Alkohols.	Spezifisches Gewicht.
0	1,000	34	0,962	68	0,896
1	0,999	35	0,960	69	0,893
2	0,997	36	0,959	70	0,891
3	0,996	37	0,957	71	0,888
4	0,994	38	0,956	72	0,886
5	0,993	39	0,954	73	0,884
6	0,992	40	0,953	74	0,881
7	0,990	41	0,951	75	0 879
8	0,989	42	0,949	76	0,876
9	0,988	43	0,948	77	0,874
10	0,987	44	0,946	78	0,871
11	0,986	45	0,945	79	0,868
12	0,984	46	0,943	80	0,865
13	0,983	47	0,941	81	0,863
14	0,982	48	0,940	82	0,860
15	0,981	49	0,938	83	0,857
16	0,980	50	0,936	84	0,854
17	0,979	51	0,934	85	0,851
18	0,978	52	0,932	86	0,848
19	0,977	53	0,930	87	0,845
20	0,976	54	0,928	88	0,842
21	0,975	55	0,926	89	0,838
22	0,974	56	0,924	90	0,835
23	0,973	57	0,922	91	0,832
24	0,972	58	0,920	92	0,829
25	0,971	59	0,918	93	0,826
26	0,970	60	0,915	94	0,822
27	0,969	61	0,913	95	0,818
28	0,968	62	0,911	96	0,814
29	0,967	63	0,909	97	0,810
30	0,966	64	0,906	98	0,805
31	0,965	65	0,904	99	0,800
32	0,964	66	0,902	100	0,795
33	0,963	67	0,899		

Die Tafeln, welche Gay-Luſſac bekannt gemacht hat, können auch durch folgende von Francoeur angegebene Formel erſetzt werden, nach welcher die von der Temperatur herrührenden Unterſchiede corrigirt werden können:

$$\text{Alkoholgehalt} = c + 0,4\,t$$

wenn c den Alkoholmetergrad und t die Temperatur über oder unter 15° ausdrückt. Iſt alſo z. B. der Alkoholmetergrad 70° und die Temperatur 25°, ſo würde man haben:

$$\text{Alkoholgehalt} = 70 - (0,4 \times 10 = 66$$

Wenn der Alkoholmeter 70° zeigte und die Temperatur wäre 5°, ſo hätte man:

$$\text{Alkoholgehalt} = 70 + (0,4 \times 10 = 74.$$

3182. Außer dem Alkoholmeter von Gay-Luſſac gebraucht man im Handel auch eine Branntweinwage, bekannt unter dem Namen von Cartiers Aräometer. Der allgemeine Gebrauch dieſes Inſtrumentes machte, daß man ſowohl im Handel als auch bei den Chemikern ſehr vertraut mit den Graden dieſes Aräometers wurde, denn man bedient ſich nun ſeit langer Zeit ſchon deſſelben, um den Gehalt der ſchwächern Alkoholſorten zu beſtimmen.

Marozeau hat auch dafür eine Tafel entworfen, in welcher für die Grade des Cartier'ſchen Aräometer die entſprechenden Dichtigkeiten angegeben ſind und wodurch dieſes Inſtrument mit dem Alkoholmeter ziemlich nahe vergleichbar wird. Ich ſage ziemlich nahe, denn nicht ſelten findet man Cartier'ſche Aräometer, welche faſt um einen Grad unrichtig ſind, und faſt alle, ſtatt im deſtillirten Waſſer auf Null zu ſtehen, zeigen eigentlich einen halben oder dreiviertel Grade.

Die Verſuche wurden bei 12,5° C. gemacht.

Grade nach Cartier.	Spezifisches Gewicht.	Grade nach Cartier.	Spezifisches Gewicht.	Grade nach Cartier.	Spezifisches Gewicht.
10	1.000	22	0,916	34	0.845
11	0,992	23	0,909	35	0.840
12	0,985	24	0,903	36	0,835
13	0,977	25	0,897	37	0,830
14	0,970	26	0,891	38	0,825
15	0,963	27	0,885	39	0,819
16	0,956	28	0,879	40	0,814
17	0,949	29	0,872	41	0,809
18	0,942	30	0,867	42	0,804
19	0,935	31	0,862	43	0,799
20	0,929	32	0,856	44	0,794
21	0,922	33	0,851		

3183. Die Versuche Gay-Lussacs sind mit äußerster Sorgfalt und Genauigkeit angestellt, aber dieser Gelehrte hat nur die auf die Anwendung seines hunderttheiligen Alkoholmeters sich beziehenden Grade bekannt gemacht, ohne das spezifische Gewicht anzugeben, von dem er bei Bestimmung dieser Grade ausgegangen ist.

Da zuweilen der Fall eintritt, daß man, um den Gehalt eines Alkohols aufzufinden, das spezifische Gewicht desselben bestimmt, so wünscht man etwas Genaueres als die bereits angeführte Tafel von Marozeau zu haben; denn in dieser sind bloß aus den beobachteten Alkoholmetergraden die Dichtigkeiten bestimmt worden, was keine große Genauigkeit geben konnte.

Tralles in Berlin hat 1811 eine Reihe von Tafeln bekannt gemacht, welche er nach den Versuchen Gilpins entwarf, von denen später noch die Rede seyn wird. Ist das spezifische Gewicht eines alkoholhaltigen Gemisches gegeben, so läßt sich aus diesen Tafeln ganz genau der Gehalt an absolutem Alkohol finden. Diese Tafeln finden jedesmal dann eine nützliche Anwendung, wenn man das spezifische Gewicht einer alkoholhaltigen Mischung bestimmt hat, um daraus den wahren Gehalt zu finden.

Volum-Alkoholprozente.	Spezif. Gewicht der Flüssigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwischen dem spezif. Gewicht.	Volum-Alkoholprozente.	Spezif. Gewicht der Flüssigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwischen dem spezif. Gewicht.	Volum-Alkoholprozente.	Spezif. Gewicht der Flüssigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwischen dem spez. Gewicht.	Volum-Alkoholprozente.	Spezif. Gewicht der Flüssigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwischen dem spezif. Gewicht.
0	0,9991	—	27	0,9679	10	54	0,9254	21	78	0,8685	27
1	9976	15	28	9668	11	55	9234	20	79	8658	27
2	9961	15	29	9657	11	56	9213	21	80	8631	27
3	9947	14	30	9646	11	57	9192	21	81	8603	28
4	9933	14	31	9634	12	58	9170	22	82	8575	28
5	9919	14	32	9622	12	59	9148	22	83	8547	28
6	9906	13	33	9609	13	60	9126	22	84	8518	29
7	9893	13	34	9596	13	61	9104	22	85	8488	30
8	9881	12	35	9583	13	62	9082	22	86	8458	30
9	9869	12	36	9570	13	63	9059	23	87	8428	30
10	9857	12	37	9556	14	64	9036	23	88	8397	31
11	9845	12	38	9541	15	65	9013	23	89	8365	32
12	9834	11	39	9526	15	66	8989	24	90	8332	33
13	9823	11	40	9510	16	67	8965	24	91	8299	33
14	9812	11	41	9494	16	68	8941	24	92	8265	34
15	9802	10	42	9478	16	69	8917	24	93	8230	35
16	9791	11	43	9461	17	70	8892	25	94	8194	36
17	9781	10	44	9444	17	71	8867	25	95	8157	37
18	9771	10	45	9427	17	72	8842	25	96	8118	39
19	9761	10	46	9409	18	73	8817	25	97	8077	41
20	9751	10	47	9391	18	74	8791	26	98	8034	43
21	9741	10	48	9373	18	75	8765	26	99	7988	46
22	9731	10	49	9354	19	76	8739	26	100	7939	49
23	9720	11	50	9335	19	77	8712	27			
24	9710	10	51	9315	20						
25	9700	10	52	9295	20						
26	9689	11	53	9275	20						

3184. Da die vorstehende Tafel für die Temperatur von 15,5° C berechnet ist, so ist erforderlich, daß die bei an-

dern Temperaturen erhaltene Resultate korrigirt werden, ehe man den Alkoholgehalt, den sie ausdrücken, danach bestimmen kann. Dieß geschieht sehr leicht mit Hilfe der folgenden Tafel, welche die Zahlen angibt, die man entweder zu dem spezif. Gewichte addiren oder davon abziehen muß, um die Dichtigkeit zu erhalten, welche der Temperatur von 15,5° entspricht.

In dieser Tafel ist zugleich die Ausdehnung des Glases bei der Korrectur der Dichtigkeiten berücksichtigt, und es sind dieß demnach die absoluten Dichtigkeiten.

Tafel II.

Volum-Alkohol-Prozente.	Dichtigkeit bei 15,55° C.	Zahlen, welche, wenn sie zu der Dichtigkeit addirt werden, das spezif. Gewicht der Flüssigkeit bei der in der Spalte bemerkten Temperatur angeben.					
		+ 12,78	+ 10	+ 7,22	+ 4,44	+ 1,67	— 1,11
0	0,9991	4	7	9	9	9	7
5	0,9919	4	7	9	10	10	9
10	0,9857	5	9	12	14	15	15
15	0,9802	6	12	17	21	23	25
20	0,9751	8	16	23	29	35	39
25	0,9700	10	21	31	39	48	56
30	0,9646	13	26	39	51	62	73
35	0,9583	16	31	46	61	75	89
40	0,9510	18	35	52	70	87	102
45	0,9427	19	39	57	76	94	112
50	0,9335	20	40	60	80	99	118
55	0,9234	21	42	63	84	104	124
60	0,9126	22	43	65	86	107	127
65	0,9013	22	45	67	88	109	130
70	0,8892	22	45	68	90	112	133
75	0,8765	23	46	68	91	113	135
80	0,8631	23	47	70	92	115	137
85	0,8488	23	47	70	93	116	139
90	0,8332	24	48	71	94	117	140

Fortsetzung der Tafel II.

Volum-Alkoholprozente.	Dichtigkeit bei 15,55° C.	Zahlen, die, wenn sie von der Dichtigkeit abgezogen werden, das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei der in der Spalte bemerkten Temperatur angeben.							
		18,33° C.	21,11° C.	23,89° C.	26,27° C.	29,44° C.	32,22° C.	35° C.	37,78° C.
0	0,9991	5	11	17	24	32	40	50	60
5	9919	5	11	18	25	33	42	51	62
10	9857	6	13	20	29	37	47	57	68
15	9802	7	15	25	34	44	55	67	79
20	9751	9	19	30	41	53	66	79	63
25	9700	11	24	36	50	63	78	93	109
30	9646	14	28	43	59	75	91	108	125
35	9583	17	33	50	68	86	104	122	141
40	9510	18	37	56	75	94	114	134	154
45	9427	20	40	60	80	101	122	143	164
50	9385	21	42	63	84	106	128	150	178
55	9236	22	43	65	87	109	132	155	173
60	9126	22	44	67	90	113	136	159	178
65	9013	22	45	68	92	115	138	162	183
70	8892	23	46	69	93	117	141	165	187
75	8765	23	46	70	94	119	143	167	190
80	8631	23	47	71	96	120	144	169	192
85	8488	24	48	72	96	121	145	170	195
90	8332	24	48	72	97	121	146	171	196

3185. Die folgende Tafel gibt die scheinbaren Dichtigkeiten an, so wie man sie unmittelbar erhält, wenn man den Alkohol in einem Glasgefäß wägt, ohne eine Korrection für die Ausdehnung dieses letztern zu machen. Sie ist also bequemer als die vorige und vereinfacht die Berechnung.

Tafel III.

Alkohol-Prozente.	Temperatur					
	+ 1,11° C.	+ 1,67° C.	+ 4,44° C.	+ 7 22° C.	+ 10° C.	+ 12,78° C.
0	9994	9997	9997	9968	9997	9994
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922
10	9868	9868	9868	9867	9865	9861
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807
20	9786	9782	9777	9772	9768	9759
25	9752	9745	9737	9729	9720	9709
30	9715	9705	9694	9683	9671	9658
35	9668	9655	9641	9627	9612	9598
40	9609	9594	9577	9560	9544	9527
45	9535	9518	9500	9482	9464	9445
50	9449	9431	9413	9393	9374	9354
55	9354	9335	9316	9295	9275	9254
60	9249	9230	9210	9189	9168	9147
65	9140	9120	9099	9078	9056	9034
70	9021	9001	8980	8958	8936	8913
75	8896	8875	8854	8832	8810	8787
80	8764	8734	8721	8699	8676	8653
85	8623	8601	8579	8556	8533	8510
90	8469	8446	8423	8401	8379	8355

Alkohol-Prozente.	Temperatur					
	+ 15,56° C.	+ 18,33° C.	+ 21,11° C.	+ 23,89° C.	+ 26,67° C.	+ 29,44° C.
0	9991	9987	9981	9976	9970	9963
5	9919	9915	9909	9903	9897	9889
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9751	9743	9733	9723	9713	9701
25	9700	9690	9678	9666	9653	9640
30	9646	9633	9619	9605	9590	9574
35	9583	9567	9551	9535	9518	9500
40	9510	9493	9474	9456	9438	9419
45	9427	9408	9388	9369	9350	9329
50	9335	9315	9294	9274	9253	9232
55	9234	9213	9192	9171	9150	9128
60	9126	9105	9083	9061	9039	9016
65	9013	8992	8969	8947	8924	8901
70	8892	8870	8847	8825	8801	8778
75	8765	8743	8720	8697	8673	8649
80	8631	8609	8585	8562	8538	8514
85	8488	8465	8441	8418	8394	8370
90	8332	8309	8285	8262	8238	8214

3186. Endlich findet man in der folgenden Tafel die Menge absoluten Alkohols bei 15,5° C., welche eine alkoholische Flüssigkeit enthält, deren Dichtigkeit man bei irgend einer Temperatur bestimmt, wodurch sie alle auf eine gemeinschaftliche Einheit reduzirt werden.

Der Alkohol ist in Prozenten des Volums ausgedrückt, welches die Flüssigkeit haben würde, wenn man sie auf 15,5° reduzirte.

Tafel IV.

Alkohol-Prozente.	Temperatur					
	+ 1,11° C.	+ 1,67° C.	+ 4,44° C.	+ 7,22° C.	+ 10° C.	+ 12,75° C.
0	9994	9997	9997	9998	9997	9994
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922
10	9868	9869	9868	9867	9865	9861
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807
20	9786	9782	9777	9772	9766	9759
25	9753	9746	9738	9729	9720	9709
30	9717	9707	9695	9684	9672	9659
35	9671	9658	9644	9629	9614	9599
40	9615	9598	9581	9563	9546	9528
45	9544	9525	9506	9486	9467	9447
50	9460	9440	9420	9399	9378	9356
55	9368	9347	9325	9302	9279	9256
60	9267	9245	9222	9198	9174	9150
65	9162	9138	9113	9088	9063	9038
70	9046	9021	8996	8970	8944	8917
75	8925	8899	8873	8847	8820	8792
80	8798	8771	8744	8716	8688	8659
85	8663	8635	8606	8577	8547	8517
90	8517	8486	8455	8425	8395	8363

Fortsetzung der Tafel IV.

Alkohol-Prozente.	Temperatur					
	+ 15,56° C.	+ 18,33° C.	+ 21,11° C.	+ 23,89° C.	+ 26,67° C.	+ 29,44° C.
0	9991	9987	9981	9970	9970	9962
5	9919	9915	9909	9903	9897	6889
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9751	9743	9733	9722	9711	9700
25	9700	9690	9678	9665	9652	9638
30	9646	9632	9618	9603	9588	9572
35	9583	9566	9549	9532	9514	9495
40	9510	9491	9472	9452	9433	9412
45	9427	9406	9385	9364	9342	9320
50	9335	9313	9290	9267	9244	9221
55	9234	9211	9187	9163	9139	9114
60	9126	9102	9076	9051	9026	9000
65	9013	8988	8962	8936	8909	8882
70	8892	8866	8839	8812	8784	8756
75	8765	8738	8710	8681	8652	8622
80	8631	8602	8573	8544	8514	8483
85	8488	8458	8427	8396	8365	8333
90	8332	8300	8268	8236	8204	8171

Beim Gebrauche dieser verschiedenen Tafeln darf man nie vergessen, daß der Alkohol dem Volum nach in denselben bestimmt ist. Mit Hilfe seiner Dichtigkeit läßt sich das entsprechende Gewicht wieder finden.

Die von Gilpin entworfenen Tafeln enthalten den Alkohol dem Gewichte nach ausgedrückt, allein in diesen wurde der Alkohol von 0,825 sp. Gew. und nicht der absolute Alkohol als Norm angenommen. Wollte man daher diese Tafeln gebrauchen, so müßte man erst durch Rechnung die Menge des absoluten Alkohols bestimmen, welche den Normalalkohol

ausdrückt, und dann bieten sie keinen Vortheil mehr vor den übrigen Tafeln dar.

Aether.

Synon. Schwefeläther, Schwefelnaphtha, Vitriolnaphtha. Lat. Aether sulphuricus, Naphtha. Franz. Éther, Éther sulphurique.

Scheele, Opuscula II, 132. — Duhamel und Grosse, Memoires de l'Academie des Sciences. 1734. p. 41. — Hellot, ebendas. 1735. p. 237 und 1739. p. 62. — Cadet, ebendas. 1774. p. 524. und 1780. p. 274. — Hermbstädt, dessen chem. Versuche und Beob. I, 45 und 116. — Schrader, Trommsdorff Journ. der Pharm. III, 2,133. Lowitz, Crell Ann. 1796. I, 429. — Rose, Scherer Journ. IV, 253. — Peres, Pelletier, Dabit, Fourcroy und Vauquelin, Cadet, Proust, Scherer Journ. VI, 436. — Theod. Saussure, Gilbert Ann. XXIX, 18. — Laudet, Ann. de Chim. XXXIV, 282. — Dabit, ebendas. S. 289. — Bussy, Journ. de Pharm. X, 202. — Gay-Lussac, Ann. de Chim. VC, 311. und Ann. de Chim. et Phys. II, 98. — Berthollet, Mem. de l'acad. des sciences. 1785. und Ann. de Chim, et Phys. I, 426. — Defosses, Trommsdorff, neues Journ. der Pharm. VI, 1, 164. — Dalton, Schweigg. Journ. XXVIII, 363. — P. F. G. Boullay, Ann. de Chim. LXII, 192 und Gilbert Ann. XXXXIV, 270, ferner Schweigg. Journ. III, 394. — Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 93. — Bucholz, Brandes Archiv f. d. Pharm. XVII, 77. — Geiger, Buchner Rep. f. d. Pharm. VII, 122 und XI S. 58. — Duflos, ebendas. XXXII, 335. Soltmann und Wittstock, XX, 461. — Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XXX, 253. — Henell, ebendas. IL, 190. Liebig, ebendas. LV, 113 und Ann. d. Pharm. IX, 1. Mitscherlich, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 433 und Poggendorffs Ann. XXXI, 273. — Scharlau, Erdmann und Schw. Seidels Journ. f. p. Ch. VII, 457.

3187. Die ersten Vorschriften zur Bereitung des Aethers sind schon im Jahr 1540 durch Valerius Cordus gegeben worden, welcher ihn Oleum vitrioli dulce genannt hat; es ist jedoch nicht zu bezweifeln, daß diese falsche Benennung oft eine Verwechslung des wahren Aethers, der nicht ölig ist, mit einem andern Körper veranlaßte, nämlich mit dem schwe-

felsauren Doppeltkohlenwasserstoff, welcher ganz das Ansehen eines Oeles hat. Auf diese Weise wurde der eigentliche Aether verkannt. Erst zwei Jahrhunderte später hat Frobenius, ein sonst unbekannter Chemiker, dessen wahrer Name, wie man glaubt, nie bekannt wurde, die Existens des Aethers klar dargethan und ihn auch zuerst also genannt. Die sehr merkwürdigen physikalischen Eigenschaften des Aethers waren allgemein bekannt. Es ist daher nicht zu verwundern, daß seine neue Erscheinung, welche im Jahr 1720 statt hatte, mit einem gewissen Enthusiasmus aufgenommen wurde. Das ätherische Produkt des Frobenius wurde bald durch einen Engländer Godfrey Hänkwitz und später in Frankreich durch Grosse nachgemacht. Newton kannte auch diesen Körper, beschrieb seine Bereitungsart mittelst Alkohol und Schwefelsäure und ungeachtet dieser Mittheilungen, hatte man in Frankreich große Mühe das geeignete Verfahren zur Darstellung des Aethers aufzufinden. Man gab entweder zu viel oder zu wenig Säure, man wußte den Aether nicht vom überschüssig vorhandenen Alkohol zu scheiden und versuchte endlich immer das Gemenge durch Hinzugeben irgend eines ätherischen Oels oder einer andern Säure zu verderben, indem man die betrügerische Beschreibung des Frobenius, „paratur ex sale volatili urinoso, plantarum phlogisto, aceto valde subtili, per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et unitis“, für wahr hielt.

Grosse rieth im Jahr 1734, ein Gemenge von 1 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Alkohol vorsichtig zu destilliren; das erste Produkt wegzunehmen und das zweite, welches den Aether enthält, aufzubewahren. Nachdem er nun den Aether in demselben vom Wasser geschieden hatte, destillirte er ihn bei sehr gelinder Hitze über kohlensaures Kali. Man erkennt mit Ausnahme des Mischungsverhältnisses zwischen Schwefelsäure und Alkohol, in diesem alten Verfahren, sogleich wieder das neue jetzt noch gebräuchliche.

3188. Der reine Aether ist farblos, sehr flüssig, besitzt einen eigenthümlichen starken und durchdringenden Geruch, schmeckt anfangs scharf, brennend und süßlich, dann er-

frischend. Er reagirt weder sauer noch basisch, leitet die Elektrizität nicht und bricht das Licht stark.

Der Aether ist eine der flüchtigsten Flüssigkeiten. Er kocht nach Gay-Lussac bei 35,6° C., wenn das Barometer auf 0,76 Meter steht. Diese große Flüchtigkeit zeigt sich schon, wenn man Aether auf die Hand gießt, indem dann durch seine schnelle Verdampfung eine empfindliche Kälte auf derselben fühlbar wird. Diese Kälte kann bei sehr schneller Verflüchtigung selbst sehr beträchtlich werden, denn wenn man die Kugel eines Thermometers in Baumwolle einhüllt und nun dasselbe schnell in der Luft bewegt, nachdem man die Baumwolle mit Aether übergossen, so sinkt die Temperatur schnell unter Null herab.

Die Spannung seiner Dämpfe nähert sich sehr der der Wasserdämpfe, wenn man nämlich beide Flüssigkeiten bei gleichen Abständen von ihrem Siedepunkt miteinander vergleicht. Diese von Dalton gefundene Thatsache führte ihn auf die Annahme, daß alle flüchtigen Flüssigkeiten demselben Gesetze unterliegen, allein man fand dieses nicht bestätigt.

Das Volum des Aethers erleidet durch die Wirkung der Wärme noch größere Variationen als der Alkohol. Gay-Lussac theilte die Resultate seiner über diesen Gegenstand gemachten Beobachtungen in folgender Tafel mit, in der das Volum des Aethers, bei seinem Siedepunkt bestimmt, gleich 1000 angenommen ist.

35,66°	1000
30,66	991,9
25,66	983,8
20,66	975,8
15,66	968,2
10,66	960,9
5,66	953,6
0,66	948,0
— 4,33	941,3
— 9,33	934,5
— 14,33	928,0
— 19,33	922,0

Erwärmt man den Aether bis auf 35,6°, so kocht er und verflüchtigt sich unverändert. Der sich bildende Dampf

ist dicht; berechnet man ihn auf 0° Temperatur und 0,76 Meter Barometerstand, so ist seine Dichtigkeit 2,565. Dieser Umstand, die leichte Entzündlichkeit und die große Flüchtigkeit des Aethers erklären die Unglücksfälle, welche dieses Produkt so oft schon verursacht hat, äußerst leicht. Gießt man nämlich Aether aus, so verbreiten sich seine Dämpfe schnell in die Umgebungen und sinken dann vermöge ihrer Dichtigkeit in die untern Räume des Zimmers. Ist man nicht weit von einem Kaminfeuer entfernt, so können sie sich entzünden und dann leicht die Entzündung bis zum Aether selbst fortpflanzen. In solchen Fällen muß man Geistesgegenwart genug behalten, um die Flasche auf der Stelle zu verschließen. Ist aber die Flasche groß und zerbricht sie, indem der Aether zugleich sich entzündet, so gibt es kein Mittel sich gegen die schrecklichen Folgen zu schützen, die dadurch veranlaßt werden. Viele Feuersbrünste und zahlreiche Opfer zeugen zur Genüge von der Gefahr und von der Nothwendigkeit, die größte Vorsicht zu beobachten, wenn man mit Aether umgeht. Die einfachste und natürlichste Vorsichtsmaaßregel besteht darin, daß man den Aether in kleine Flaschen von etwa einem halben Liter Inhalt aufbewahrt und ihn beim Ausgießen stets ferne von einem brennenden Lichte oder dem Kamin hält.

Erkältet man den Aether bis 31° unter Null, so beginnt er in weißen glänzenden Blättern zu krystallisiren; bei — 44° bildet er eine starre weiße krystallinische Masse. Fourcroy und Vauquelin, welche diese Versuche machten, vergleichen die Krystalle mit denen des chlorsauren Kalis oder der Benzoesäure. Thenard dagegen behauptet, daß der Aether bei 50° unter Null noch nicht gefriere; ebenso hat Bussy ihn nicht zum Erstarren bringen können, selbst indem er ihn der Kälte aussetzte, die durch Verdampfen der schweflichten Säure erzeugt wird, welche ungefähr 57° unter Null entspricht. Man sollte daher diese Thatsache durch neue Versuche ins Klare zu setzen suchen, denn der Irrthum, in welchen Fourcroy und Vauquelin sonach verfallen seyn müßten, ist schwierig zu erklären.

3189. Läßt man Aether als Dampf durch eine rothglühende Röhre streichen, so zersetzt er sich vollständig und liefert

fast dieselben Produkte wie der Alkohol. Aus der Zusammensetzung des Aethers geht hervor, daß er zwei Volume Kohlenoxyd, vier Volume Sumpfluft und ein Volum ölbildendes Gas zu erzeugen strebt; allein die Resultate des Versuches sind etwas verwickelter. Man erhält in der Röhre eine Spur von Kohle und in der Vorlage kondensiren sich 2 Prozente eines braunen Oels, das zum Theil zäh erscheint, zum Theil blättrig krystallinisch ist. Der krystallinische Theil ist im Alkohol löslich, während die zähe Flüssigkeit sich nur im Aether auflöst. Das Gas besteht aus einem Gemenge von Sumpfluft, ölbildendem Gas, Kohlenoxyd und einigen Spuren von Kohlensäure.

Dieser Versuch, der von Th. v. Saussure mit vieler Sorgfalt angestellt wurde, klärte die Natur des Aethers sehr auf, allein seine Zusammensetzung ist erst durch die nachstehenden Analysen ganz klar dargethan worden.

Der Aether entzündet sich äußerst leicht und brennt mit weißer rußender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wird sein Dampf mit dem zehnfachen Volumen Sauerstoff gemengt, so verbrennt er mit heftiger Detonation, wenn man einen elektrischen Funken durchschlagen läßt und liefert 4 Volume Kohlensäure, indem er sechs Volume Sauerstoffgas absorbirt. Enthält das Sauerstoffgas mehr als das Drittel seines Volums Aether, so ist die Verbrennung nicht vollkommen. Läßt man einen elektrischen Funken durch ein in gleichen Proportionen angewendetes Gemenge von Luft und Aether schlagen, so verpufft dieser nicht und bleibt unverändert. Läßt man in eine Flasche mit Sauerstoffgas einige Tropfen Aether fallen, so reicht schon der sogleich sich bildende Aetherdampf zur Bildung eines explodirenden Gasgemenges hin.

Bereits Gay-Lussac hat schon, indem er die von Th. von Saussure erhaltenen Resultate mit der Dichtigkeit des Aetherdampfs zusammenhielt, die wahre Zusammensetzung dieses Körpers festgestellt. Später mittelst Kupferoxyd gemachte Analysen haben dieß vollkommen bestätigt. Der Aether besteht sonach aus:

8 At. Kohlenstoff	.	306,08	65,3
10 At. Wasserstoff	.	62,50	13,3
1 At. Sauerstoff	.	100,00	21,5
1 At. Aether	.	468,58	100,0

Oder mit andern Worten aus

1 At. Doppeltkohlenwasserstoff	.	256,08	75,9
2 At. Wasser . . .		112,20	24,1
1 At. Aether . . .		468,58	100,0

Jedes Aetheratom repräsentirt vier Volume Dampf. Die Elementarformel dieses Körpers $C^8 H^8$, $H^2 O$ zeigt sonach, daß er die Hälfte weniger Wasser als der Alkohol enthält.

3190. Bis jetzt hat man hinsichtlich der Einwirkung des Aethers auf die verschiedenen chemischen Agentien noch wenig genaue Versuche angestellt. Die wichtigsten Resultate wollen wir hier aufzählen.

Setzt man ihn der Luft und dem Licht zum Beispiel in Flaschen aus, welche man von Zeit zu Zeit öffnet, so verändert er sich nach und nach, absorbirt Sauerstoff und verwandelt sich allmählig in Essigsäure und Wasser. Diese Umänderung findet, wie man behauptet, schneller statt, wenn man den Aether ganz einfach in Berührung mit der Luft kocht. Die Gegenwart der Essigsäure wird nicht sogleich erkannt, weil sie sich mit dem noch unzersetzten Aether verbindet und Essigäther bildet. Ist diese Umwandlung aber schon etwas weiter vorwärts geschritten, so reagirt der Aether sauer.

Es scheint demnach, daß der Aether schwierig zu konserviren sey, ohne daß er Essigäther oder Essigsäure bildet. Bis jetzt aber kennt man die Bedingungen der Veränderung, welche der Aether bei langsamer Einwirkung der Luft erleidet, noch nicht genau. Da der Essigäther vom Schwefeläther schwer zu unterscheiden ist, so läßt sich auch die Bildung desselben nicht sogleich im Entstehungsmomente nachweisen. Man müßte wasserfreien und wasserhaltigen Aether in Flaschen thun, welche Sauerstoffgas enthalten und die Produkte untersuchen, welche sich bilden, nachdem beide Stoffe eine Zeit lang miteinander in Berührung gewesen sind.

Wir müssen hier zugleich einige Worte von der Substanz erwähnen, welche Gay-Lussac beobachtet hat, als er reinen Aether untersuchte, der zwei Jahre lang in einer

damit ganz angefüllten Flasche gestanden hatte, die von Zeit zu Zeit geöffnet worden. Das spezifische Gewicht des Aethers war beträchtlicher und beim Abdampfen hinterließ es eine saure Flüssigkeit. Während dieser Operation stieg sein Siedepunkt allmählig von 35,6° bis 55,6°. Der Rückstand löste sich in allen Verhältnissen im Wasser auf, roch wie ein Gemisch von Schwefeläther und Essigäther, und schmeckte brennend und anhaltend scharf; er enthielt Essigsäure. Die konzentrirte Schwefelsäure schied einige Tropfen eines klaren, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Oels ab, welches sehr scharf schmeckte. Als man zu diesem Rückstand etwas Salzsäure und konzentrirte Schwefelsäure gab, und nun die Masse erkältete, setzten sich weiße Flocken daraus ab, welche bei 65° wie Wachs schmolzen. Diese Substanz konnte mit Wasser destillirt werden und nach dieser Operation krystallisirte sie in Prismen. Sie roch ätherartig und schmeckte brennend; im Aether löste sie sich leicht, und selbst das Wasser löste Spuren davon auf, indem es Geruch und Geschmack der Substanz annahm. Auf ein heißes Metallblech gebracht, verdampfte es und hinterließ eine Spur von Kohle. Wurde sie auf den Boden einer kleinen Glasröhre mit einigen Glasfragmenten und Baryt erhitzt, so explodirte sie und zerschmetterte die Röhre in tausend Splitter; daraus ist zu schließen, daß sie viel Chlor enthält, da sie sich in diesem Falle wie das Chloral verhielt. Das Kali löste sie auf und wenn man beide zusammen erhitzte, so bildete sich Chlorkalium.

3191. Das reine Chlorgas zerstört den Aether auf der Stelle unter Bildung einer rothen Flamme, mit Explosion und Kohlenabsatz. Man darf, um diese Erscheinungen zu beobachten, nur einige Tropfen Aether in eine Flasche mit Chlorgas geben. Ist das Chlor mit Kohlensäure gemengt, so entzündet sich das Gasgemenge erst beim Kontakte mit einer brennenden Kerze; es findet eine leichte Detonation statt und Kohle setzt sich ab. Dieser Kohlenabsatz ist noch beträchtlicher, wenn man, nachdem der Aether entzündet worden, ihn in Chlor bringt, wo er zu brennen fortfährt.

Das Chlor wird durch den Aether absorbirt, welcher sich in ein dem Chloralkoholöl ähnliches Oel verwandelt, von

dem weiter unten die Rede seyn wird. Man hat mit Unrecht diese beiden Produkte öfter miteinander verwechselt.

Will man den Aether mit Chlor behandeln, so muß er kalt gehalten werden, weil sonst jede Chlorgasblase eine Entzündung bewirkt. Man umgibt daher die Flasche mit Eis. In dem Maaße aber als der Aether von dem Produkte der Reaction mehr und mehr aufnimmt, vermindert sich die Intensität dieser, und man kann nun das Eis wegnehmen und zuletzt die Flasche sogar mit warmem Wasser umgeben. Es bildet sich viel Salzsäure und ein ölartiges Produkt, welches in einem Ueberschusse des Aethers aufgelöst bleibt.

Man schüttelt die Substanz mit Wasser, und läßt sie dann so lange kochen, bis der Siedepunkt fest stehen bleibt. Zuletzt wird sie destillirt.

Nach Liebig siedet sie bei 139°, und hat ein spez. Gewicht von 1,611. Sie ist ölig, und riecht aromatisch, und löst sich weder in Wasser noch in wäßrigen Alkalien auf, von denen sie gar nicht angegriffen wird. In der Kälte widersteht sie der Einwirkung der konzentrirten Schwefelsäure, wodurch sie sich von dem Oel unterscheidet, welches durch die Reaction des Chlors auf den Alkohol erzeugt wird.

Mischt man diese Substanz mit einer weingeistigen Kaliauflösung, so wird viel Chlorkalium gebildet. Gibt man Wasser hinzu, so fällt ein ölig-aromatischer Körper nieder, der von eigenthümlicher Beschaffenheit zu seyn scheint; alle diese Erscheinungen erheischen eine neue Untersuchung.

Der Aether löst das Brom sehr leicht auf. Er scheidet selbst diesen Körper aus dem Wasser ab, indem er sich gelblichroth färbt. Anfänglich löst sich das Brom auf, ohne den Aether zu verändern, allein läßt man eine solche Auflösung einige Tage lang stehen, so verliert sie ihre Farbe. Sie enthält dann Bromwasserstoffsäure und eine ätherartige Bromverbindung.

Das Jod löst sich gleichfalls im Aether auf. In der braunen Auflösung erzeugt sich nach und nach Jodwasserstoffsäure und wahrscheinlich eine andere Substanz, welche noch nicht weiter berücksichtigt worden ist.

Der Schwefel löst sich in kleiner Menge, aber ziemlich leicht im Aether auf, selbst bei niedriger Temperatur. Die Auflösung ist farblos, und riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoff. Sie enthält ungefähr 0,013 Schwefel und kann selbst mit etwas Wasser gemischt werden, ohne daß dieser Körper sich absetzt. An der Luft wird die Auflösung sauer und durch Abdampfen erhält man den Schwefel wieder in feinen Nadeln.

Der Aether löst etwas mehr Phosphor und zwar ungefähr 2,66 Prozente seines Gewichtes auf. Die Auflösung ist farblos und leuchtet im Dunkeln. An der Luft wird sie sauer und wenn sie mit Wasser oder Alkohol gemischt wird, setzt sich Phosphor daraus ab. Wenn man, nachdem die Hälfte des Aethers davon abdestillirt worden, den Rückstand erkalten läßt, so krystallisirt der Phosphor daraus. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, trübt sich die Auflösung und setzt rothe Flocken ab. Ist Phosphor im Ueberschuß vorhanden, so wird er selbst roth.

3192. Der Aether löst sich in einer gewissen Menge Wassers auf und zwar erfordert ein Theil desselben neun Theile vom Letztern. Die Auflösung verliert ihren Aether in der Wärme. Auch umgekehrt löst der Aether etwas Wasser auf, so daß, wenn er mit Wasser geschüttelt wird, er stets davon enthält. Man befreit ihn vom Wassergehalt durch Schütteln mit Chlorcalcium.

Der Aether verbindet sich mit einer kleinen Menge Schwefelsäure nicht, mischt man aber beide Flüssigkeiten zu gleichen Theilen miteinander, so findet eine Verbindung statt und das Gemenge wird schwarz. Destillirt man dasselbe, so erhält man süßes Weinöl, ölbildendes Gas, Essigsäure, schweflichte Säure und Wasser, indem ein anfänglich harziger, dann kohliger Körper zurückbleibt.

Der Aether und die Salpetersäure zersetzen sich, wenn sie miteinander erhitzt werden und man bekommt Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure.

Der Aether mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, dem er seinen Geschmack und Geruch mittheilt; die Gegenwart des Alkohols gibt sich durch die größere Dichtigkeit

und den höhern Siedepunkt der Flüssigkeit zu erkennen. Man wendet ein Gemisch von zwei Theilen Alkohol und einen Theil Aether in der Medizin unter dem Namen Hoffmanns Tropfen (Liquor anodynus Hoffmanni) an.

Die Alkalien wirken nur schwach auf den Aether ein; operirt man aber unter dem gleichzeitigen Einflusse der Luft, so entsteht besonders bei Anwendung einer gelinden Wärme Essigsäure, welche sich mit dem Alkali verbindet. Behandelt man den Aether in verschlossenen Gefäßen mit Kali- oder Kalkhydrat, so erhält er einen übeln Geruch und löst eine geringe Menge des Alkalis auf.

Das Ammoniakgas wird vom Aether in Menge absorbirt.

Das Kalium und Natrium oxydiren sich langsam im Aether, wobei sich Wasserstoff oder vielmehr ein anderes Gas entbindet, welches noch nicht näher untersucht worden ist.

Das Goldchlorid löst sich im Aether vollkommen auf und dieser entzieht dasselbe selbst seiner wäßrigen Auflösung. Von dieser Eigenschaft macht man nützliche Anwendung bei der Analyse, wenn man Goldchlorid von andern Chloriden scheiden will, welche der Aether dem Wasser nicht entzieht. Schon im Jahr 1785 schied Hellot auf diese Weise das Gold vom Zink. Auch das Eisenchlorid und der Aetzsublimat besitzen diese Eigenschaft und können gleich dem Goldchlorid vom Wasser durch Aether geschieden werden.

Der Aether löst auch gewisse Metallsalze auf, von denen ich hier nur das salpetersaure Quecksilber nenne, welches er selbst einer wäßrigen Auflösung dieses Salzes entzieht, wenn es nämlich Säureüberschuß hat. Diese von Cadet und Lassone bereitete Auflösung war als Merkerialäther bekannt.

3193. Der Schwefeläther wird häufig als Arzneimittel angewendet, theils rein, theils mit Alkohol gemischt, in welchem letzteren Falle er die bekannten hoffmännischen Tropfen bildet.

Man bedient sich sehr häufig des Aethers als Auflösungsmittel bei der Analyse vegetabilischer und animalischer Stoffe. Er löst vorzüglich die fetten oder harzigen Substanzen auf, welche der Alkohol wenig angreift, während er dagegen nicht auf diejenigen Körper wirkt, welche der Alkohol auflöst.

Im Allgemeinen lösen sich die sehr wasserstoffhaltigen Körper besser im Aether als im Alkohol und besser im Alkohol als im Wasser auf. Der umgekehrte Fall findet statt bei den sauerstoffreichen organischen Körpern.

3194. Bereitung des Aethers. Man bereitet den Aether, indem man ein bloßes Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure destillirt und das erhaltene Produkt mittelst Wasser und Alkalien reinigt und zuletzt noch einmal destillirt. Schon seit langer Zeit hatte man nun beobachtet, daß die Schwefelsäure durch diese Behandlung nicht verändert wurde, und man suchte deshalb Nutzen daraus zu ziehen.

Cadet empfahl zum Beispiel, auf die nach der ersten Destillation in der Retorte bleibende Schwefelsäure ein dem zuerst angewendeten gleiches Quantum Alkohol zu gießen und nun die Destillation zu wiederholen. Die Erfahrung lehrte aber bald, daß dieses Verfahren verworfen werden mußte, weil eine zu hohe Temperatur die Säure gegen das Ende der ersten Destillation verändert hatte.

Boullay rieth ein zweckmäßigeres Verfahren, das allgemein wurde. Es besteht darin, daß man dem Gemenge Alkohol zugibt, in dem Maaße als die Bildung des Aethers vorwärts schreitet. Dieses Verfahren muß allen Versuchen, den Aether sicherer und wohlfeiler zu bereiten, zum Grunde gelegt werden. Wir werden auch sehen, wenn weiter unten die Theorie der Aetherbildung abgehandelt wird, daß durch diese Methode eine beliebig große Menge Aether in Alkohol verwandelt werden kann. Da das bis auf diesen Punkt vervollkommnete Verfahren meines Wissens noch nicht im Großen ausgeführt worden, so werde ich hier nur die bis jetzt angewendeten Apparate beschreiben.

3195. Die an sich zwar sehr einfache Bereitung des Aethers erfordert doch einige Vorsichtsmaaßregeln, welche hier nun angedeutet werden sollen. Man mischt gleiche Theile konzentrirte Schwefelsäure und rektifizirten Alkohol von 36°. Da die Wärme, welche sich während des Mischens entbindet, so bedeutend seyn würde, daß dadurch die Gefäße zerspringen würden, so muß man die Säure unter beständigem Umrühren des Gemenges in kleinen Portionen zugeben. Wird

es zu heiß, so setzt man eine Zeitlang aus mit dem Zugießen und fährt erst später damit fort. Sobald der größere Theil der Säure zugegeben worden, hört man mit dem Zugießen auf und stellt einen Theil davon zurück, um das Gemenge damit wieder zu erwärmen, in dem Momente, wo man die Destillation beginnt. Es ist nämlich vortheilhaft, das Gemenge bis zum andern Tag ruhig stehen zu lassen.

Der Apparat kann aus einer mit Vorstoß versehenen Retorte bestehen, nebst einem langhalsigen tubulirten Kolben. Die Retorte wird in ein Sandbad gestellt und die Vorlage in eine Schüssel mit Wasser, welches sich beständig erneuert. In den Tubulus der Vorlage ist ein Heber eingesetzt, der bestimmt ist, den Aether herauszuziehen und in die nebenstehenden Flaschen zu leiten.

Man gibt nun den letzten Antheil Säure in das Gemenge und gießt Alles in die Retorte. In den Tubulus der Retorte wird eine S förmig gekrümmte Röhre eingesetzt, deren unteres Ende in eine fast harröhrchenförmige Spitze ausgezogen ist und fast bis zu zwei Drittel tief in die Flüssigkeit hineinreicht. Man erhitzt nun, bis man ein schwaches Braußen hört, und läßt jetzt das Feuer ausgehen, denn das Kochen beginnt nun und geht ununterbrochen ruhig fort. Um die Flüssigkeit regelmäßig im Kochen zu erhalten, legt man später wieder einige glühende Kohlen unter. Da der Apparat vollkommen verschlossen ist, so treibt die innere Ausdehnung, wenn sich etwas mehr Dämpfe als gewöhnlich entbinden, die kondensirte Flüssigkeit durch den Heber heraus, wodurch man in den Stand gesetzt wird die Produkte zu theilen.

Hat man ein Liter des Produktes in dem Rezipienten aufgefangen, so gießt man durch die S Röhre ein gleiches Quantum Weingeist nach. Da die untere Oeffnung der Röhre fein ausgezogen ist, so fließt der Alkohol langsam nach und das Gemenge wird nicht merklich erkältet. Das Kochen und die Aetherbildung geht nun ununterbrochen fort und die in der Retorte befindliche Flüssigkeit enthält immer dieselben Mengen von Säure und Alkohol.

Hat man auf diese Weise ein Quantum Weingeist zugegeben, was demjenigen gleich ist, das man anfangs zu dem

Gemenge fügte, so überläßt man die Operation sich selbst und unterhält das Feuer mehrere Stunden lang. Sobald man später weißliche Dämpfe im Gefäße bemerkt, welche dasselbe stark erhitzen und sich nicht wieder verdichten, so hört man auf zu destilliren. Nun hängen sich an die Wände des Vorstoßes kleine Tröpfchen von schwerem Weinöl, welches in Streifen herabrinnt, ohne sich mit dem übrigen Produkte zu mischen. Sobald dieses erscheint, ist es unnütz die Operation weiter zu treiben; die Hitze des Ofens reicht nun hin, den wenigen Aether zu bilden, den man noch erhalten kann.

3196. Gewöhnlich theilt man das Gesammtprodukt in drei Theile; der erste Theil enthält wenig Aether, sondern fast nur Alkohol, der sich verflüchtigt, ehe die Schwefelsäure noch auf ihn reagirte; der zweite bei Weitem beträchtlichere Theil ist der reinste und wird unmittelbar rektifizirt. Man setzt ihm ein Sechstel seines Gewichtes basisch kohlensaures Kali hinzu, welches sich des Wassers oder der schweflichten Säure bemächtigt und das schwere Weinöl zersetzt, welches der Aether enthalten kann. Man schüttelt das Gemenge, und wenn der Aether einen angenehmen und reinen Geruch zeigt, so rektifizirt man ihn in einem dem vorigen ähnlichen Apparat, dessen Retorte aber nicht tubulirt zu seyn braucht.

Die Rektifikation muß im Wasserbad geschehen und äußerst langsam geleitet werden. Man sammelt zwei Drittheile der eingesetzten Flüssigkeit auf und erhält so einen vollkommen reinen Aether.

Der bei der Rektifikation bleibende Rückstand wird mit dem dritten Produkt von der ersten Operation vereinigt und einige Tage lang mit dem kohlensauren Kali in Berührung gelassen, das zur vorigen Reinigung gedient hat; man setzt etwas Wasser und fein gepulvertes Manganüberoxyd zu, um die in Menge vorhandene schweflichte Säure wegzuschaffen. Die Reaction dieser Säure auf das Manganoxyd bewirkt eine so beträchtliche Wärmeentbindung, daß die Flüssigkeit ins Kochen kommen würde, wenn man nicht das Manganüberoxyd in kleinen Portionen zugeben würde. Man gießt zu dem Gemenge, wenn es sich zu sehr erhitzen sollte, eine gewisse Menge kalten Wassers. Dieses begünstigt die Einwirkung

später und dient auch zur Auflösung des erzeugten schwefelsauren und unterschwefelsauren Mangans. Die Flasche, in der die Reaction statt findet, wird nach Bedürfniß in kaltes Wasser getaucht. Sobald der Geruch nach schweflichter Säure gänzlich verschwunden ist, zieht man mittelst eines Hebers die Aetherschicht ab. Dieser enthält noch etwas Weinöl, welches man durch mäßige Rektifikation davon scheidet. Dieser Aether kommt jedoch dem Hauptprodukt nie an Reinheit gleich und muß daher bloß zu technischem Gebrauch aufbewahrt werden.

3197. Das hier beschriebene Verfahren ist ungefähr das, welches man in allen Laboratorien befolgt, in denen man Aether bereitet; allein die Apparate könnten noch einfacher seyn. Man könnte z. B. eine bleierne Destillirblase anwenden, deren Helm mittelst einer langen Röhre mit einem gewöhnlichen Schlangenrohr in Verbindung steht. Letzteres führt den Aether in eine Flasche mit engem Hals, die als Rezipient dient. Die Destillirblase ist ferner mit einer Röhre versehen, durch welche man den Weingeist hineinfließen lassen kann, der denjenigen ersetzt, welcher in Aether verwandelt worden. Die erste Destillation geschieht über freiem Feuer.

Will man den Aether rektifiziren, so wendet man noch eine zweite Destillirblase an, und dann kann man auch statt des kohlensauren Kalis gebrannten Kalk nehmen; man erhält dieselben Resultate und seine Anwendung kommt viel wohlfeiler zu stehen.

Man erhält leicht dreißig bis vierzig Liter Aether täglich, wenn die Destillation gehörig geleitet wird. Die Anwendung der Destillirblase statt der gläsernen Apparate hat den Preis des Aethers bedeutend herabgedrückt. Wahrscheinlich wird er noch billiger geliefert werden können, wenn man die Andeutungen benützt, welche sich aus der Theorie ergeben.

3198. Theorie der Aetherbildung. Wir sehen also, daß der Aether durch Destillation eines Gemenges von Alkohol und konzentrirter Schwefelsäure erzeugt wird. Durch zweckmäßige Einrichtungen kann der Alkohol in Aether und Wasser verwandelt werden, ohne daß die Schwefelsäure die geringste Veränderung erleidet bei der ersten Operation. Nimmt man z. B.

Zwei Volume Alkoholdampf, so erhält man
Ein Volum Aetherdampf und
Ein Volum Wasserdampf.

Es gibt daher wenige chemische Erscheinungen, welche an sich so einfach sind als die Bildung des Aethers; wenige aber gibt es, die so verwickelt sind, wegen der sie begleitenden Umstände. Blicken wir auf die zufällige Thatsache hin, welche sich bei der gegenseitigen Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol darbieten, so ist es begreiflich, daß es eines langen Studiums und vieler nutzlosen Versuche bedurfte, um die Hauptthatsache, worauf die Bildung des Aethers beruht, von den äußern Zufälligkeiten zu sondern. Obschon es eine weitläufige Erörterung erfordert, die am Schlusse dieses Artikels ihren Platz finden wird, so kann ich doch jetzt schon einen klaren Ueberblick von dem geben, was zur richtigen Verständniß der Theorie der Aetherbildung unerläßlich ist.

Bringt man Schwefelsäure und Alkohol zusammen, so bildet sich doppeltschwefelsaurer Doppeltkohlenwasserstoff nebst einem Theil Schwefelsäure. Erwärmt man dieses Gemenge, so wird noch mehr von dem Bisulphat gebildet. Erhitzt man aber noch stärker, so wird das Bisulphat nach und nach wieder zerstört und es entbindet sich Aether und Wasser.

In dem Maaße als der Aether fortgeht, steigt der Siedepunkt der Flüssigkeit, und in einem gewissen Zeitpunkt tritt das schwere Weinöl mit der schweflichten Säure zugleich auf.

Nachher würde die Reaction einen sonderbaren Charakter annehmen, nämlich in Beziehung auf die Natur des Alkohols; es würde sich Wasser, Kohlensäure, schweflichtsaures Gas, Schwefel und eine kohlige Substanz bilden, in Folge der wechselseitigen Zerstörung des Alkohols und der Schwefelsäure.

Diese Thatsachen suchte man einigermassen aufzuklären, indem man sie auf die Theorien bezog, durch welche man die Einwirkung der Säure auf den Alkohol im Allgemeinen erklärt.

Man könnte die in dieser Hinsicht sich darbietende Schwierigkeit schnell beseitigen: man dürfte nur, wie neuerdings vorgeschlagen worden, die Ansicht aufstellen, daß der Alkohol un-

ter der Einwirkung der Schwefelsäure in Aether und Wasser zerfällt, welche beide sich entbinden; allein es ist nicht ganz unnütz, die Meinungen zu prüfen, welche jener Ansicht vorausgegangen sind, ja man sollte ihnen sogar den Vorzug einräumen. Diese haben mehr oder weniger versucht, die Bildung oder die Rolle der übrigen Produkte zu erklären, deren einige mir sehr wesentlich zu seyn scheinen.

3199. Es würde unnütz seyn, weiter als bis zu Fourcroy und Vauquelin zurück zu gehen; und selbst in jener Zeit, als sich beide Chemiker mit dieser Frage beschäftigten, entbehrten sie noch der nöthigen Elemente zur Beurtheilung derselben, nämlich genauer analytischer Angaben über den Aether und Alkohol. Folgendes stellten sie als Grundsatz ihrer Theorie auf.

Sobald sich Aether bildet, erzeugt sich auch zugleich Wasser und so lange diese Erscheinung andauert, erleidet die Schwefelsäure keine Veränderung. Erscheint endlich die schweflichte Säure, so wird weniger Aether erzeugt, oder es hört die Aetherbildung ganz auf. Man erhält schweres Weinöl, Wasser und Essig. Endlich wenn das Weinöl verschwindet, erhält man schweflichte Säure und Kohlensäure.

Diese Beobachtungen führten genannte Chemiker zu der Annahme, daß während der ganzen Dauer der Operation sich Wasser auf Kosten der Elemente des Alkohols bilde. Sie glaubten aber, daß der Absatz von Kohle und die Erzeugung von Kohlensäure wesentliche Erscheinungen seyen, indem sie sich auf die offenbar ungenauen Analysen des Alkohols und Aethers stützte.

Dasjenige, was Fourcroy und Vauquelin richtig beobachtet und zuerst bemerkt haben, ist die gleichzeitige Destillation des Wassers und Aethers, auf welche Thatsache sie besonders die Aufmerksamkeit der Chemiker hinwiesen.

Bald darauf bestritt Dabit die Theorie von Fourcroy und Vauquelin. Dieser Chemiker betrachtete den Aether als entwasserstofften Alkohol, was aber nicht richtig ist. Allein diese irrige Ansicht führte, wie dieß öfter in den experimentellen Wissenschaften der Fall ist, zu einer merkwürdigen Entdeckung. Seiner Theorie gemäß müßte die

Schwefelsäure eine partielle Desoxydation erleiden und zwar eine geringere als diejenige, welche zur Umwandlung derselben in schweflichte Säure nöthig ist, weil der Aether noch lange vor Erscheinung dieses Gases sich bildet. Dieser Umstand schien später sich zu bestätigen, durch seine Entdeckung der Schwefelweinsäure, die er voraus gesehen und angekündigt hatte, und welche er auch als Resultat einer Reihe von Versuchen erhielt, die er in dem Sinne anstellte, wie seine Theorie es andeutete.

Diese Entdeckung hatte keine unmittelbare Folge. Einige Jahre nachher waren die Versuche von Dabit über diesen Gegenstand in Vergessenheit gerathen; die Analysen von Th. von Saussure lehrten die Zusammensetzung des Alkohols und Aethers kennen und ein gelehrter Streit der sich über diese Resultate entspann, veranlaßte Gay-Lussac, die Natur dieser Körper genau zu bestimmen, woraus eine so einfache Theorie der Aetherbildung sich ergab, daß man lange Zeit nach keiner andern suchte.

Die Beobachtungen von Gay-Lussac lieferten den Beweis, daß der Alkohol und Aether nur durch den quantitativen Wassergehalt sich von einander unterscheiden. Nun sah man auch andrerseits, daß der Aether unter der Einwirkung einer Säure gebildet wird, welche sehr begierig nach Wasser ist, und dieß führte natürlich zu der Annahme, daß der Alkohol die Hälfte seines Wassers verliert, um sich in Aether zu verwandeln, und daß dann die Schwefelsäure sich dieses Wassers bemächtigt. Die übrigen Produkte wurden als zufällig betrachtet.

Da aus den Versuchen von Boullay sich später ergab, daß auch die Phosphorsäure und Arsenikſäure die Eigenschaft besitzen, den Alkohol in Aether zu verwandeln; und als ferner Desfosses zeigte, daß auch die Fluoborsäure sich auf gleiche Weise gegen den Alkohol verhielt, so fand man in diesen neuen Thatsachen eine kräftige Bestätigung dieser Theorie, indem nämlich alle diese Säuren die Eigenschaft, das Wasser anzuziehen, im hohen Grade besitzen und es ebenfalls aufs kräftigste zurückhalten.

3200. Man ließ nun nicht allein die Beobachtungen Dabits, sondern auch die wesentliche Thatsache, daß Aether und Wasser gleichzeitig überdestilliren, ganz unbeachtet. Wie sollte man also erklären, daß das Wasser vermöge seiner Verwandtschaft zur Säure aus dem Alkohol abgeschieden werde, da es doch entweicht und gleichzeitig mit dem Aether überdestillirt.

Da die Versuche von Sertürner, Vogel und Henell die Existenz der Schwefelweinsäure außer Zweifel gesetzt hatten, so suchte man die Beziehung, in welcher sie zu dem Aether steht, näher zu erforschen. Es ist schwierig, die in dieser Hinsicht vorgeschlagenen Erklärungen in Formeln auszudrücken, denn man suchte vielmehr darzuthun, daß beide Körper in gewisser Verbindung mit einander stehen, anstatt etwa mit Hilfe der ersten eine vollständige Theorie aller einzelnen, die Aetherbildung begleitenden Erscheinungen aufzustellen. Allein dieß war eine gleichfalls schwierige Aufgabe, denn man kannte die Schwefelweinsäure selbst zu wenig, um näher in alle Details eingehen zu können, wozu vor Allem eine genaue Kenntniß ihrer Eigenschaften erforderlich gewesen wäre.

Diejenigen, welche den Aether als eine Basis und die Schwefelweinsäure als ein Bisulphat des Aethers ansehen, konnten sagen, daß dieses Bisulphat sich in der Kälte bilde, leichter aber noch bei gelinder Wärme, und daß es wieder bei höhern Hitzgraden zerstört werde, indem es seinen Aether abgibt und die Schwefelsäure wieder frei wird, welche es erzeugt hatte.

Diejenigen, welche den Aether als ein Hydrat betrachten und die Rolle der Basis dem Doppelkohlenwasserstoff zutheilen, konnten ebenfalls sagen, daß sich dieses Bisulphat in der Kälte, besser aber noch bei erhöhter Temperatur bilde, und daß es in der Hitze zerstört werde. Sie machten bemerklich, daß dieses Bisulphat, wenn es mit Wasser gemengt und erhitzt wird, Schwefelsäure und Alkohol bildet, was zur Genüge beweist, daß, indem die Säure sich vom ölbildenden Gase trennt, dieses wieder des Wassers sich zu bemächtigen sucht. Es durfte also nicht zu auffallend erscheinen, daß in Gegen-

wart der Schwefelsäure oder selbst eines Ueberschusses des Bisulphates, der frei werdende Doppeltkohlenwasserstoff nur die zur Bildung des Aethers erforderliche Wassermenge absorbiren konnte.

Die vorgeschlagenen zwei Theorien scheinen mir demnach auf folgende Weise kurz zusammen gefaßt werden zu können.

Die Schwefelsäure sucht sich des Wassers im Alkohol zu bemächtigen; nimmt es nur die Hälfte auf, so verwandelt es ihn in Aether; nimmt es aber alles Wasser auf, so wird er in Doppeltkohlenwasserstoff verkehrt. Die Bildung des Bisulphates und des neutralen Sulphates vom Doppeltkohlenwasserstoff sind nur zufällige Erscheinungen, welche von der Aetherbildung ganz unabhängig sind.

Oder auch im Gegentheil, die Schwefelsäure bildet durch Vermischen mit Alkohol Schwefelweinsäure, deren Quantität durch die erste Einwirkung der Wärme noch vermehrt wird. Zerfällt diese Säure später wieder, so bildet sich dann erst Aether, der sich entbindet, in dem Maaße als die Schwefelweinsäure verschwindet.

3201. So weit war ungefähr die Frage gelöst, als Liebig einige Versuche zur weitern Erforschung dieses Gegenstandes anstellte, deren Resultate wir hier zusammenstellen wollen.

Destillirt man ein Gemenge aus gleichen Theilen Alkohol von 85 Proz. Gehalt und konzentrirter Schwefelsäure, so fängt dieses bei 120° zu kochen an und man erhält Alkohol. Bald steigt die Temperatur bis auf 127° und man erhält Alkohol mit Aether gemengt. Von diesem Hitzgrade an bis zu 140° geht Aether und Wasser über, und diese letztere Erscheinung dauert an bis zu 160°, wo dann die Flüssigkeit schwarz zu werden anfängt. Bei ungefähr 167° beginnt die Bildung von schweflichter Säure; zwischen 170° und 180° entbindet sich noch Aether, allein mit viel schweflichter Säure, ferner mit schwerem Weinöl gemengt, wobei zugleich auch Kohlenwasserstoff fortgeht.

Liebig nimmt dem gemäß an, daß die Schwefelweinsäure sich bildet und unzersetzt auch erhält bis 127°; daß sie

aber von diesem Punkte an und besonders gegen 140° hin sich in Schwefelsäure, Wasser und Aether zersetzt.

Um die Natur der reagirenden oder gebildeten Produkte genauer zu erforschen, bestimmte er die Siedepunkte der verschiedenen Hydrate der Schwefelsäure, welche unter den Bedingungen, denen die Operation unterliegt, gebildet werden können. Folgende Siedepunkte hat Liebig festgestellt.

	Siedepunkt.
$SO^3 + H^2 O$	316°
$SO^3 + H^6 O^3$	163 bis 170°
$SO^3 + H^8 O^4$	136 bis 140°
$SO^3 + H^{10} O^5$	118 bis 123°

Dem zu Folge sieht man, daß die Säure $SO^3 + H^8 O^4$ die einzige ist, welche in dem Gemenge, aus dem der Aether sich erzeugt, permanent bleiben kann. Eine schwächere Säure würde Wasser verlieren; eine stärkere Säure würde dagegen den Alkohol verkohlen.

Liebig macht seine Ansichten namentlich bei dem Gemenge geltend, welches aus 147 Th. Schwefelsäure und 110 Alkohol von 85 Proz. besteht, ein Gemenge, welches enthält

3 At. Säure . . . 3 $SO^3, H^2 O$

2 At. Alkohol . . . 2 $(C^8 H^{12} O^2 + H^2 O)$

Durch die Erhitzung verändert sich das Gemenge so, daß zwei Drittel der Säure sich in Schwefelweinsäure verwandeln und man hat dann zunächst

1 At. Schwefelweinsäure . . . . . $2 SO^3 + C^8 H^{12} O^2$

1 At. verdünnte Schwefelsäure . . . $SO^3 + H^8 O^4$

1 At. Alkohol zu 85 Proz. Gehalt . . $C^8 H^{12} O^2 + H^2 O$

Ist dieses Gemenge bis auf 140° erhitzt worden, so entbindet sich plötzlich Aether und Wasser, indem die Schwefelweinsäure zersetzt wird. Zugleich aber bildet der freie Alkohol wieder neue Schwefelweinsäure, die sich dann ebenfalls wieder zersetzt.

Gegen diese Erklärung könnte man einwenden, daß im Allgemeinen der entstehende Aether des Wassers sich bemächtigt, um Alkohol zu bilden, und daß man hier eine gleichzeitige Entbindung des Aethers und Wassers annimmt. Liebig aber bemerkt, daß diese gleichzeitige Entbindung nur

scheinbar ist, indem der Aether von der Schwefelweinsäure und das Wasser von der verdünnten Säure herrührt. Diese Bemerkung hebt die Schwierigkeit auf genügende Weise.

Es ist demnach begreiflich, daß wenn man beständig Alkohol von 85 Proz. Gehalt zufließen läßt, so könnte die Erscheinung ununterbrochen fortdauern. Wenn man aber im Gegentheil aufhört Alkohol zuzugeben, so wird der Siedepunkt unaufhörlich steigen und eine zerstörende Reaction wird zwischen der Schwefelsäure und dem übrigen Alkohol eintreten.

Die Gegenwart eines leichten Ueberschusses von Wasser würde die Erscheinung des Aethers verzögern, ohne sie jedoch zu verhindern. Die Säuren SO^3, H^6 O^3 und SO^3, H^8 O^4, obgleich sie unfähig sind durch Mischen mit Alkohol in der Kälte Schwefelweinsäure zu erzeugen, geben jedoch diese ebenso gut als die konzentrirte Säure, wenn man das Gemenge bis zum Sieden erhitzt.

In einem Gemenge von Alkohol, Säure und Wasser wird sich also Aether bilden, wenn bei fortschreitender Destillation, indem der Ueberschuß vom Wasser oder Alkohol sich entbunden hat, man die Temperatur von 130° erreicht haben wird. Man hat also bei der Aetherbildung nur ein einziges Hinderniß zu fürchten, nämlich einen Ueberschuß von Schwefelsäure.

3202. Mitscherlich gelangte seinerseits auch zu ähnlichen Resultaten, er erklärt dieselben aber auf ganz andere Weise.

Wenn man 100 Th. Schwefelsäure, 20 Th. Wasser und 50 Th. absoluten Alkohol miteinander mischt und erhitzt dann das Gemenge bis der Siedepunkt auf 140° gestiegen, so braucht man nur Alkohol ununterbrochen in das Gefäß fließen zu lassen, um beständig Aether mit reinem Wasser und etwas Alkohol gemengt zu erhalten. Das Produkt enthält dann

65 Aether,
18 Alkohol,
17 Wasser.

Operirt man mit Alkohol von 82 Proz. Gehalt, so kann man 56 Proz. Aether erhalten; dieser entspricht dann 68 Prozenten Alkohol, der als rein angenommen ist. Es entgeht also

immer etwas Alkohol der Reaction, denn der reine Alkohol müßte 81 Aether und 19 Proz. Wasser geben.

Läßt man also einen Strom absoluten Alkohols durch ein bei 140° kochendes Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol gehen, so verschwindet der Alkohol und wird ersetzt durch entsprechende Mengen von Aether und Wasser, ohne daß hierbei andere Produkte sich bilden.

Nachdem Mitscherlich diese wesentliche Thatsache festgestellt hatte, erklärt er dieselbe, indem er annimmt, daß die Verwandlung des Alkohols in Aether und in Wasser durch eine eigenthümliche Einwirkung auf die Schwefelsäure geschähe. Da die Säure unverändert bleibt, so vermuthet er, daß sie durch bloße Berührung wirke, wie z. B. das Gold auf das oxydirte Wasser. Er reiht an diese Wirkung durch Kontakt viele andere Erscheinungen aus der organischen Chemie, von denen wir weiter unten sprechen werden.

Er ist der Ansicht, daß selbst die Bildung des Doppeltkohlenwasserstoffs einer Wirkung durch Kontakt zuzuschreiben sey, welche aber nur bei einer Temperatur statt findet, welche 200° noch übersteigt, und bei welcher der Alkohol sich in Wasser und Doppeltkohlenwasserstoff zersetzt, welche beide fortgehen.

Diese Theorie bietet zwar den großen Vortheil dar, daß sie viele noch einzeln stehende und unerklärte Erscheinungen in eine einzige Gruppe zu vereinigen sucht; allein es leuchtet zugleich auch ein, daß sie dieselben nicht erklärt und daß sie nur eine bequeme Definition darbietet, welche erlaubt, sich derselben einstweilen zu entledigen.

Die Kontaktreaktionen können zwar nicht mehr bestritten werden, und das oxydirte Wasser bietet uns ganz ähnliche Beispiele dieser Art dar; allein ehe wir die Aetherbildung zu dieser Reihe von Erscheinungen stellen, müssen die Eigenschaften der Schwefelweinsäure noch genauer untersucht werden.

Liebig erklärt also durch seine Theorie die Thatsachen, ohne daß man gezwungen ist, seine Zuflucht zu dieser neuen

Art chemischer Wirkung *) zu nehmen und in dieser Beziehung verdient sie vielleicht den Vorzug; allein die Theorie Mitscherlichs wird ihrer Einfachheit wegen nicht weniger Anhänger finden. Ehe wir aber zwischen beiden wählen, wollen wir neue Versuche abwarten, die mit reiner Schwefelweinsäure anzustellen sind, wenn man diese Frage auf genügende Weise beantworten will.

Wie es nun auch mit der Theorie sich verhalten mag, so steht doch wenigstens die eine Thatsache fest, daß verdünnte Schwefelsäure, welche bei 140° kocht, eine große Menge Alkohol in Aether verändern kann. Diese Thatsache wird ohne Zweifel bei der Bereitung des Aethers im Großen vortheilhaft benützt werden, und wird endlich das von Boullay zuerst abgeänderte Verfahren bei der Aetherfabrikation noch mehr vervollkommnen.

Aldehyd
(als Zusatz.)

Döbereiner lehrte eine eigenthümliche ätherartige Flüssigkeit kennen, die er Sauerstoffäther nannte und zu deren Darstellung er zweierlei Methoden angab. Es wurde dieses Produkt erhalten, erstlich durch Destillation des Alkohols mit Schwefelsäure und Manganüberoxyd, und zweitens durch Oxydation des Alkohols unter Mitwirkung von Platinschwarz.

*) Berzelius nennt die Kraft, vermöge welcher manche Körper schon durch den bloßen Kontakt mit andern, sowohl unorganischen als organischen Substanzen, diese theils zu Zersetzungen, theils zu neuen Verbindungen bestimmen, katalytische Kraft. Das Charakteristische dieser Kraft ist, daß der Körper, in welchem sie thätig ist, also der katalytisch wirkende Körper, nicht selbst weder zersetzt wird, noch Verbindungen bei dieser Art des chemischen Prozesses bildet, sondern dabei stets im freien unverbundenen Zustande verbleibt. Katalyse nennt ferner Berzelius die durch diese Kraft bewirkte Zersetzung der Körper, gerade so wie man durch das Wort Analyse die durch chemische Verwandtschaft der Körper bewirkte Zersetzung bezeichnet. Die katalytische Kraft ist z. B. thätig bei der Umwandlung der Stärke in Gummi und Zucker durch Schwefelsäure; bei der Verwandlung des Alkohols in Essigsäure durch Platinschwarz; bei der Zersetzung des oxydirten Wassers durch den Kontakt mit Alkalien und andern Substanzen ꝛc. Ganz analog soll nun nach Mitscherlich auch der Alkohol schon durch den bloßen Kontakt mit Schwefelsäure in Äther verwandelt werden, ohne daß die Schwefelsäure dabei mit in die Mischung der neuen Produkte eingeht. (Annales de Chim. et Phys. LVI, 146.

Liebig fand diese Flüssigkeit bei näherer Untersuchung aus zwei verschiedenen, ungleich flüchtigen Substanzen zusammengesetzt: die minder flüchtige nannte er Acetal (s. § 3241.) und die flüchtigere Aldehyd (zusammengezogen aus Alcohol dehydrogenatus).

Eigenschaften. Reiner Aldehyd ist ein farbloses, wasserhelles, sehr leichtflüssiges Liquidum von 0,790 spez. Gewicht; er siedet bei 21,8° C. und besitzt einen ganz eigenthümlichen ätherartigen, erstickenden Geruch, und beim Einathmen seines Dampfes verliert man auf einige Augenblicke die Fähigkeit Luft zu schöpfen.

Mit Wasser mischt er sich unter Erwärmung in jedem Verhältniß; versetzt man dieses wäßrige Gemisch mit Chlorcalcium, so scheidet sich der Aldehyd wieder vom Wasser ab und schwimmt als klare Schicht auf demselben. Gegen Alkohol und Aether verhält er sich wie gegen Wasser, und durch Schütteln mit Wasser kann er aus der Auflösung in Aether nicht getrennt werden. Mit Wasser und Alkohol verbunden ist er minder flüchtig. Die Auflösungen des Aldehyds im Wasser, Alkohol und Aether zeigen auf Pflanzenfarben gar keine Reaction.

Der Aldehyd ist leicht entzündlich und brennt mit blasser leuchtender Flamme. In einem mit Luft gefüllten Gefäße aufbewahrt, absorbirt er Sauerstoffgas und verwandelt sich allmählig in die stärkste Essigsäure; ganz besonders schnell geschieht dieß bei Mitwirkung von Platinschwarz.

Schwefel, Phosphor und Jod lösen sich im Aldehyd auf, ohne merkbare Zeichen von Veränderung.

Chlor und Brom werden unter starker Wärmeentbindung und Bildung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure aufgenommen, und es scheint, daß der Aldehyd dadurch in Chloral und Bromal verwandelt wird.

Verdünnte Salpetersäure mit Aldehyd erwärmt, wird zersetzt unter Entwicklung von salpetriger Säure und unter Bildung von Essigsäure.

Mit konzentrirter Schwefelsäure vermischt, wird er augenblicklich dunkelbraun, dann schwarz und dick.

Sehr charakteristisch ist sein Verhalten gegen Kali und Silberoxyd. Erwärmt man wäßrigen Aldehyd mit Kali, so wird die Flüssigkeit sogleich gelblich trübe; nach einigen Augenblicken scheidet sich auf ihrer Oberfläche eine rothbraune harzartige Substanz ab, welche sich in lange Fäden ziehen läßt und von Liebig Aldehydharz genannt wird.

Mit Silberoxyd und Wasser anfänglich schwach, nachher bis zum Kochen erhitzt, wird ersteres sogleich reduzirt, und das Metall überzieht eine

Glasröhre, in der der Versuch am besten anzustellen ist, mit einem spiegelglänzenden Ueberzug; dieß beweist, daß hierbei keine Gasentwicklung statt findet, die man überdieß auch nicht bemerkt. Nach erfolgter Reduktion hat man in der Flüssigkeit ein Silbersalz, das sich ohne Zersetzung unter Reduktion des aufgelösten Silbers nicht abdampfen läßt. Wird diese Flüssigkeit kalt mit so viel Barytwasser vermischt, daß alles Silber als Oxyd gefällt ist, und wird nun das niedergefallene Silberoxyd in der nämlichen Flüssigkeit, also mit dem neu entstandenen Barytsalz aufs Neue erhitzt, so wird es ohne Gasentwicklung vollständig zu Metall reduzirt; vermischt man diese Flüssigkeit nun mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich bald eine Menge blättriger glänzender Krystalle von essigsaurem Silberoxyd, und außer Essigsäure bemerkt man hierbei kein anderes Produkt. Durch Kochen des Barytsalzes mit Silberoxyd ist demnach die mit Baryt verbundene Säure unter Aufnahme von Sauerstoff in reine Essigsäure übergegangen.

Ganz gleiche Erscheinungen beobachtet man, wenn man wäßrigen Aldehyd, dem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und erwärmt, und die hierbei stattfindende charakteristische Reduktion des Silberoxyds gibt das einfachste und leichteste Mittel an die Hand, um die Gegenwart, auch der kleinsten Mengen, von Aldehyd in Flüssigkeiten nachzuweisen. Auf diesem Wege kann man sich augenblicklich von dem Vorhandenseyn des Aldehyds in dem Salpeteräther oder schweren Salzäther überzeugen.

Die Analyse wurde auf gewöhnliche Weise gemacht und es ergab sich daraus, daß der Aldehyd besteht aus

8 At. Kohlenstoff	305,748	oder	55,024
8 At. Wasserstoff	49,918		8,983
2 At. Sauerstoff	200,000		35,993
1 At. Aldehyd .	555,666		100,000

Das spez. Gewicht des Aldehyddampfes ist 1,532. Der Aldehyd geht Verbindungen mit andern Körpern ein, von denen das Aldehydammoniak die Bemerkenswertheste ist, weil man aus dieser Verbindung den Aldehyd am leichtesten und reinsten darstellen kann.

Bereitung. Man gewinnt den Aldehyd aus seiner Ammoniakverbindung durch Destillation mit verdünnten Säuren. Die Darstellung dieser Verbindung muß also der des Aldehyds vorausgehen.

Der Aldehyd entsteht nach Liebig auf mannigfaltige Weise aus Aether und Alkohol.

Treibt man Dämpfe von wasser- und alkoholfreiem Aether durch eine weite, mit groben Glasstücken angefüllte glühende Glasröhre, so

zerfallen sie gänzlich in Aldehyd, in ein brennbares Gas und in Wasser; dabei bemerkt man einen kaum wägbaren Absatz von Kohle.

Leitet man diese Zersetzungsprodukte durch ein passendes Gefäß, was halb mit Aether angefüllt und wohl abgekühlt ist, so bleibt der Aldehyd im Aether aufgelöst. Wenn man nun von Zeit zu Zeit, ohne den Gang der Operation zu unterbrechen, den vorgeschlagenen Aether mit Ammoniakgas sättigt, das man, um es von allem Wasser zu befreien, durch eine mit gebranntem Kalk und geschmolzenem Kalihydrat angefüllte Röhre vorher leitet, so sieht man bald die Wände und den Boden des Gefäßes mit durchsichtigen und glänzenden Krystallen von Aldehydammoniak sich bedecken. Diese Krystalle hat man ganz rein, wenn man sie durch Pressen zwischen Papier von etwas anhängendem Wasser befreit und an der Luft trocknen läßt.

Am leichtesten und in beliebiger Menge kann man jedoch das Aldehydammoniak durch Destillation des verdünnten Alkohols mit Schwefelsäure und Manganüberoxyd oder schwefelsaurer Chromsäure darstellen. Man mischt 4 Th. Weingeist von 80 Proz., 6 Th. Manganhyperoxyd, 6 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser und destillirt das Gemisch. Bei gelinder Erwärmung geht unter schwachem Schäumen Aldehyd nebst Weingeist und einigen andern Produkten über; zugleich entwickelt sich auch etwas Kohlensäure. Da der Aldehyd äußerst flüchtig ist, so muß man das Destillat sehr sorgfältig abkühlen, wenn man nicht großen Verlust erleiden will. Die Destillation wird unterbrochen, sobald das Uebergehende anfängt sauer zu reagiren; dieß findet statt, wenn ungefähr 6 Theile übergegangen sind.

Das Destillat bringt man mit seinem gleichen Gewichte Chlorcalcium in eine Retorte und destillirt im Wasserbade 3 Th. davon ab. Die übergegangene Flüssigkeit wird über ihr gleiches Gewicht Chlorcalcium zum zweitenmal rektifizirt, so daß man zuletzt $1\,^1/_2$ Theile vom Wasser gänzlich, und vom Weingeist und einigen Aetherarten zum Theil befreiten Aldehyd erhalten hat.

Das Produkt dieser Operation wird nun mit Ammoniak gesättigt, was am leichtesten geht, wenn man es zuvor mit seinem doppelten Volum Aether mischt und dann in das Gemisch Ammoniakgas hinein leitet. Da der Aldehyd das Ammoniak sehr schnell absorbirt, so muß man eine Sicherheitsflasche anbringen, damit der Aldehyd nicht in den Ammoniakapparat zurücksteigen kann; auch muß man das Gefäß, in welchem die Mischung vor sich geht, mit kaltem Wasser umgeben, weil bei der Absorption des Gases starke Erwärmung statt findet.

In dem Maaße als nun die Flüssigkeit Ammoniak aufnimmt, wird sie trübe und setzt viel durchsichtige farblose Krystalle ab, diese sind Aldehydammoniak, das man 2—3 Mal mit reinem Aether abwaschen muß, um es vollkommen rein zu erhalten.

Man kann den Aldehyd ferner erhalten, wenn man verdünnten Alkohol unter beständiger Abkühlung mit Chlorgas sättigt; dabei tritt aber der Uebelstand ein, daß man viel Salzsäure als Nebenprodukt erhält, deren Wegschaffung lästig ist.

In dem gewöhnlichen sogenannten schweren Salzäther ist eine reichliche Menge Aldehyd enthalten.

Destillirt man 3 Th. Weingeist von 80 Proz. mit 2 Th. Salpetersäure von 1,25 sp. G. und rektifizirt das Produkt im Wasserbade, so erhält man viel Salpeteräther, der mit Ammoniakgas gesättigt, sich in zwei Schichten trennt, von denen die untere eine konzentrirte Lösung von Aldehydammoniak im Wasser ist.

Aldehyd wird ferner in beträchtlicher Menge bei der Einwirkung von Platinschwarz auf Alkoholdämpfe gebildet. Wenn man die hierbei gebildete Essigsäure, Acetal und Aldehyd enthaltende Flüssigkeit durch Behandlung mit kohlensaurem Kalk und Rektifikation von der Säure befreit, und die rektifizirte Flüssigkeit mit Chlorcalcium sättigt, so scheidet sich das aldehydhaltige Acetal in Form einer obenauf schwimmenden ätherartigen Flüssigkeit ab. Diese Flüssigkeit gibt nun, mit Ammoniak gesättigt, sehr schöne wohlausgebildete Krystalle von Aldehydammoniak. Dieses ist zusammengesetzt aus:

1 At. Aldehyd	555,666	oder	72,15
2 At. Ammoniak	214,474		27,85
	770,140		100,00

Der Aldehyd verbindet sich auch mit Sauerstoff und diese Verbindung ist die bereits länger bekannte Lampensäure Davy's, welche Faraday und Daniell näher untersuchten.

Die Darstellung des Aldehyds aus der Ammoniakverbindung ist sehr leicht. Man löst 2 Th. Aldehydammoniak in seinem gleichen Gewicht Wasser, bringt diese Auflösung in eine Retorte und vermischt sie mit 3 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit 4 Th. Wasser verdünnt worden.

Bei gelinder Erwärmung im Wasserbade entwickelt sich der Aldehyd unter lebhaftem Aufbrausen; man unterbricht die Destillation, wenn das Wasser im Wasserbade anfängt zu sieden.

Das Produkt der Destillation ist wasserhaltiger Aldehyd, den man nun mit seinem gleichen Volum Chlorcalcium in groben Stücken in

eine trockne Retorte bringt und rektifizirt. Der Aldehyd muß mit Chlorcalcium vorsichtig zusammengebracht und wohl abgekühlt werden, weil sonst durch die dabei freiwerdende Wärme der Aldehyd leicht ins Kochen geräth und dann sich zum Theil verflüchtigen kann. Durch wiederholte Rektifizirung des Uebergegangenen über Chlorcalcium im Wasserbad erhält man völlig reinen Aldehyd, der bereits vollständig übergegangen ist, sobald die Temperatur des Wassers im Wasserbade auf 30° gestiegen ist.

Stellt man allgemeine Betrachtungen über die Entstehung des Aldehyds und der Essigsäure an, so bieten sich folgende interessante Bemerkungen dar.

Der Aldehyd entsteht aus dem Alkohol durch Verlust von 4 Atomen Wasserstoff.

Betrachtet man den Alkohol als das Hydrat des Aethers, so lassen sich nach Liebig folgende Verbindungen entwickeln.

$C^8 H^6$ — unbekannter Kohlenwasserstoff.

$C^8 H^6 O + H^2O$ — Aldehyd ($C^8H^8O^2$)

$C^8 H^6 O^2 + H^2 O$ — Aldehydsäure ($C^8 H O^3$)

$C^8 H^6 O^3 + H^2 O$ — Essigsäurehydrat ($C^8 H^8 O^4$)

Es fragt sich, ob bei der Essigbildung die Entstehung des Aldehyds der der Essigsäure vorangeht? Obschon der Aldehyd sehr flüchtig ist und diese Eigenschaft der erwähnten Ansicht zu widersprechen scheint, so kann man sich doch den Prozeß nicht leicht anders denken. Eine Mischung von 1 Aldehyd mit 3 Wasser siedet erst bei 37°, und schon bei 30 — 35° geht die Essigbildung bekanntlich am raschesten vor sich. Liebig glaubt, daß in manchen Fällen bloß Aldehyd und keine Essigsäure gebildet wird, weil man bei der Anlage von neuen Essigfabriken sich stets in Beziehung auf das zu erhaltende Produkt in Ungewißheit befindet. Man hört nämlich sehr häufig von Essigfabrikanten die Klage, daß in manchen Essigfässern, bei Beobachtung aller bekannten Bedingungen, der Alkohol auf eine unbegreifliche Art verschwindet, ohne nur entfernt das Aequivalent Essigsäure zu geben. (Poggendorff Annalen XXXVI, 275.)

A. u. E.

Verbindungen der Säuren mit Doppeltkohlenwasserstoff.

3203. Wenn wir, wie bisher schon geschehen, den Doppeltkohlenwasserstoff als Basis des Alkohols oder Aethers be-

trachten, so werden wir veranlaßt, ihn uns auf gleiche Weise in den Verbindungen zu denken, welche er mit den Säuren bildet. Ueberhaupt geht dieses Gas Verbindungen ein, welche denen des Ammoniaks ganz ähnlich sind, indem jedes Ammoniakvolum durch ein gleiches Volum Doppeltkohlenwasserstoff ersetzt wird.

Die bekannten Verbindungen des Doppeltkohlenwasserstoffs können in drei oder vier verschiedene Abtheilungen gebracht werden.

1.) Die Aether oder neutralen Verbindungen, welche aus der Vereinigung des Doppeltkohlenwasserstoffs mit den Wasserstoffsäuren hervorgehen; diese sind sämmtlich wasserfrei.

2.) Die Aether oder neutralen Verbindungen, welche aus der Vereinigung dieses Gases mit den Sauerstoffsäuren gebildet werden; sie enthalten alle zwei Atome Wasser.

3.) Die sauren Verbindungen, welche durch verschiedene Sauerstoffsäuren gebildet werden. Es sind saure Salze des Doppeltkohlenwasserstoffs, welche Wasser enthalten.

4.) Die sauren Verbindungen, welche durch die Einwirkung der wasserfreien Säuren auf den Alkohol oder Aether erzeugt werden. Es ist möglich, daß in diesen letztern der Doppeltkohlenwasserstoff eine Veränderung erlitten hat, so wie dieß bei der Säure und den erzeugten Produkten der Fall ist, welche der Klasse der Amide angehören.

3204. Neutrale Verbindungen. Die neutralen Verbindungen sind im Allgemeinen liquid, mehr oder minder flüchtig, wenig oder nicht löslich im Wasser und sehr beständig. Die in ihnen enthaltenen Säuren sind dergestalt masquirt, daß man die Verbindungen zerstören muß, um deren Eigenschaften wieder zu erkennen, wodurch allerdings die Aether sich wesentlich von der Klasse der Salze unterscheiden, in welche wir sie gestellt haben. Man hat uns diesen Einwurf oft gemacht, den wir übrigens zuerst selbst andeuteten, ohne uns jedoch durch denselben irre machen zu lassen. Der Doppeltkohlenwasserstoff ist allerdings nicht alkalisch und bildet Salze, welche sich den Berthollet'schen Gesetzen nicht unterordnen lassen. Die chlorwasserstoffsaure Verbindung wird nicht durch die Silbersalze gefällt; das oxalsaure Salz reagirt nicht

auf die Kalksalze, und die schwefelsaure Verbindung reagirt nicht auf die Barytsalze.

Wir haben bereits anderwärts bemerkt, daß die konzentrirte Salpetersäure nicht auf das Zinn einwirkt; daß die verdünnte Schwefelsäure am kräftigsten ist, und die Elektrizität am besten leitet. Es ist demnach begreiflich, warum Ampére die Unwirksamkeit des Kohlenwasserstoffs und seiner Salze, so wie ihren Widerstand gegen chemische Reactionen dem schlechten elektrischen Leitungsvermögen zuschreibt, welches alle diese Körper mit einander gemein haben. Ohne bis auf die elektrische Theorie der chemischen Erscheinungen zurück zu gehen, welche noch bestritten werden könnte, kann man wenigstens doch nicht läugnen, daß jede chemische Reaction von einer elektrischen Bewegung begleitet ist. Ist diese Bewegung rasch, so kann die chemische Wirkung sogleich eintreten; findet aber die Elektrizität beim Durchgange Hindernisse, so kann die chemische Reaction sehr langsam vor sich gehen oder selbst ganz unterbleiben. Die Aether würden dann dem letztern Falle angehören.

Wir haben bereits anderwärts gezeigt, daß die Salze des Doppeltkohlenwasserstoffs auch als Salze anderer Art betrachtet werden können, wenn man die Existenz eines zusammengesetzten Metalls annimmt, welches durch die Formel $C^8 H^{10}$ ausgedrückt wird. Der Aether würde dann ein Oxyd dieses Metalls seyn und der Alkohol ein Hydrat dieses Oxydes. Dieses Metall würde ein Chlorid und andere ähnliche Verbindungen bilden; sein Oxyd würde Salze bilden, wenn es sich mit den Sauerstoffsäuren vereinigt. Diese Theorie aber, welche bei den Ammoniaksalzen näher beleuchtet werden soll, hebt die Schwierigkeiten jedoch nicht, welche wir bereits erwähnt haben; sie müßte gleichfalls die von Ampére vorgeschlagene oder irgend eine ähnliche Erklärung zu Hilfe nehmen.

Prüft man die verschiedenen Thatsachen näher, welche hierzu die betrachtenden Verbindungen darbieten, so sieht man, daß der Doppeltkohlenwasserstoff mit den Säuren Verbindungen bildet, welche durch Formeln ausgedrückt werden können, die denen der entsprechenden Ammoniakverbindungen ganz

analog sind, woraus sich zur Genüge ergiebt, daß beide Klassen von Körpern neben einander zu stellen sind.

Allein in Folge einer besonderen Eigenschaft verbindet sich der Doppeltkohlenwasserstoff langsam und schwierig mit den Säuren; man muß ihm deshalb in dem kondensirten Zustand, in welchem er sich im Alkohol befindet, anwenden, um ihn mit den stärksten Säuren zu verbinden. In diesem Zustande widersteht er der Einwirkung der schwachen Säuren.

Sind diese Verbindungen aber einmal gebildet, so widerstehen sie der Einwirkung der Reagentien, welche sich der Säure oder der Basis zu bemächtigen suchen. Die Zersetzungen sind sehr langsam, unvollständig, erfordern die Mitwirkung der Wärme und in den meisten Fällen eine sehr lange Zeit.

Alle diese Erscheinungen deuten auf eine Eigenschaft des Doppeltkohlenwasserstoffs oder anderer bekannter Kohlenwasserstoffe hin, von der die Langsamkeit der Molekularbewegung in diesen Körpern abhängt. Sey es nun, daß diese langsame Bewegung von der schlechten elektrischen Leitungsfähigkeit, oder von der Gestalt der Theilchen abhängig ist, jedenfalls verdient sie ein aufmerksames Studium.

3205. Saure Verbindungen. Die sauren Verbindungen, welche der Doppeltkohlenwasserstoff liefert, sind alle löslich, sehr sauer und fähig, sich sogleich mit den schwächsten Basen zu verbinden. Sie leiten die Elektrizität, wenn sie mit Wasser verdünnt sind.

Die Doppelsalze, welche sie bilden, sind in Absicht auf ihre neue Basis den Berthollet'schen Gesetzen unterworfen. Aber der in diesen Säuren und in ihren auflöslichen Doppelsalzen enthaltene Doppeltkohlenwasserstoff widersteht wie gewöhnlich der Einwirkung derjenigen Körper, welche ihn austreiben könnten. Ihre chemische Reaction gibt sich nur äußerst langsam kund.

Diese sauren Verbindungen bilden sich nur durch die Einwirkung starker Säuren auf den Alkohol und Aether. Faraday hat übrigens die Schwefelweinsäure dargestellt, indem er Schwefelsäure und Kohlenwasserstoff auf einander einwirken ließ; allein in der letzten Zeit hat man diese Erzeugungsart in Zweifel ge-

zogen. Vielleicht muß man die Temperatur dabei etwas steigern.

Verbindung des Doppeltkohlenwasserstoffs mit den Wasserstoffsäuren.

3206. Man kennt fünf dieser Verbindungen, nämlich: den Chlorwasserstoff-, den Bromwasserstoff-, den Jodwasserstoff-, den Cyanwasserstoff- und den Doppelt-Schwefelwasserstoff-Aether. Die vier ersten sind Neutralsalze; der letzte ist ein saures Salz, wenigstens seiner Mischung nach. Da er besondere Eigenschaften besitzt, so werden wir in Folge dieses Umstandes, denselben hier noch nicht näher betrachten.

Die neutralen Verbindungen sind alle flüchtig und sehr beständig. Sie enthalten ein Volum Säure und ein Volum Basis, verdichtet zu einem Volum. In der Hitze werden sie zersetzt und die Säure von der Basis abgeschieden, wobei zuweilen eigenthümliche Produkte entstehen, welche noch nicht näher untersucht worden sind.

Sie widerstehen in der Kälte der Einwirkung der stärksten Säuren; in der Wärme werden sie durch die Schwefelsäure partiell zersetzt. Konzentrirte Kalilösung greift sie nur langsam an. Die wasserfreien Basen und das Ammoniak wirken gar nicht auf sie ein.

Man kann sie unmittelbar erzeugen, wenn man die Säuren, die sie enthalten, auf Alkohol einwirken läßt.

Chlorwasserstoffäther.

Synon. Hydrochloräther, leichter Salzäther, leichte Salznaphtha, versüßter Salzgeist. Lat. Aether muriaticus, Aether hydrochloricus, Naphtha salis, Spiritus salis dulcis. Franz. Éther hydrochlorique, Éther muriatique, Esprit de sel vineux, Esprit de sel dulcifié, Ether marin.

Pott, Dissertations chimiques II, 249. — Roucelle, Journ. des Sçavons 1759. 405. — Courtanvaux ebendas. 549. — J. Fr. Gmelin, Crell chem. J. IV, 11. — Klaproth, Crell Ann. 1796, I, 99. Westrumb, dessen kleine phys. chem. Abhandlungen I, 2, 1. — Scheele, opusc. II, 134. — Basse, Crell Ann. 1801, I, 361. —

Gehlen, neues allg. Journ. d, Chem. II, 206. — Pfaff, Gehlen Journ. f. Ch. u. Ph. V, 333. — Thenard, ebendas. IV, 24. — Boullay, Ann. de Chim. LXIII, 90. — Robiquet und Collin, Ann. de Ch. et Ph. I, 348.

3207. Mit dem Namen versüßter Salzgeist ꝛc., bezeichnete man ehedem das Produkt, welches man erhält, wenn man Alkohol entweder mit liquider oder gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, oder mit einem Chlormetall destillirt. Auch hieß man früher das einfache Gemenge von Alkohol und konzentrirter Salzsäure so. Da die Alchemisten in diesem, unter gewissen Umständen bereiteten Produkte die Eigenschaft zu erkennen glaubten, mittelst desselben das Chlorgold von andern Chlormetallen scheiden zu können, so hielten sie seine Bereitung für äußerst wichtig. Man findet auch in ihren Werken viele Methoden zur Bereitung des versüßten Salzgeistes, und diese Bereitungsarten können alle mit mehr oder weniger Erfolg zur Darstellung des Chlorwasserstoffäthers gebraucht werden, obgleich man diesen Aether in seinem reinen Zustande erst seit wenigen Jahren kennt.

Paracelsus erhielt, indem er ein Gemenge von gleichen Theilen Salzsäure und Weingeist destillirte und fünfmal cohobirte, eine Flüssigkeit, welche zur Bereitung seiner Goldtinctur (aurum potabile) sich eignete. Basilius Valentinus in seinem Currus triumphalis antimonii oder Triumphwagen des Antimons schreibt vor: gleiche Theile Aetzsublimat und Antimon zu destilliren. Indem er dann das erhaltene Antimonchlorid mit Weingeist rektifizirte, erhielt er eine Flüssigkeit, welche er als Arzneimittel anwandte, und die seiner Meinung nach eine besondere Wirksamkeit besaß.

Man bereitete den weinigen Salzgeist auch, indem man gasförmige Salzsäure in Alkohol leitet, oder indem man ein Gemenge von Kochsalz, Schwefelsäure und Alkohol destillirt; oder endlich, indem man in einer tubulirten Retorte ein Gemenge von Weingeist, Schwefelsäure und Salmiak ganz gelinde erhitzt.

Diese verschiedenen Verfahrungsarten liefern alle Chlorwasserstoffäther, und doch kann man den ältern Chemikern die Ehre seiner Entdeckung nicht zuschreiben, denn zu Maquer's

Zeiten zweifelte man noch an seiner Existenz. Wenn gleich also viele Chemiker, unter welchen wir Baumé den Marquis von Courtanvaux, Scheele, Basse, Rouelle und andere aus jener Zeit nennen, vom Salzäther sprechen und Bereitungsarten desselben angeben, so zeigt sich doch bei näherer Prüfung ihrer Schriften, daß sie alle Gemenge von Alkohol und Salzäther in verschiedenen Verhältnissen erhalten hatten.

Gehlen ist eigentlich der erste, dem es 1804 gelang, diesen Körper rein zu erhalten, und der seine außerordentliche Flüchtigkeit bemerklich machte und seine wahren Eigenschaften genau beschrieb.

Im Jahr 1807 bereitete auch Thenard, der gar keine Kenntniß von den Resultaten Gehlens hatte, den Chlorwasserstoffäther im vollkommen reinen Zustand, untersuchte ihn sowohl liquid als gasförmig näher, und machte eine vollständige Arbeit darüber bekannt. Er gibt folgendes Verfahren zur Bereitung des Chlorwasserstoffäthers an.

Man bringt in eine Retorte gleiche Volume Chlorwasserstoffsäure und konzentrirtesten Alkohol, setzt dann dieselbe auf einen Ofen und bringt sie mittelst einer rechtwinkelig gebogenen Röhre in Verbindung mit einer dreifach tubulirten Flasche, die halb voll mit Wasser von 25 bis 30° gefüllt ist. Außer der Röhre, welche von der Retorte ausgeht, ist die Flasche mit einer Sicherheitsröhre und noch einer andern Röhre versehen, welche in ein langes Zylinderglas hineinreicht, das mit einer kaltmachenden Mischung umgeben ist. Ist der Apparat also vorgerichtet, so erwärmt man die Retorte nach und nach; die Gase gehen in die tubulirte Flasche, wo sie von Salzsäure und Alkohol gereinigt werden, die beide im Wasser aufgelöst bleiben; der Aether verdichtet sich dann in dem erkälteten Zylinderglase. 500 Grammen des Gemisches können leicht 35 bis 40 Grm. Aether liefern.

Will man den Chlorwasserstoffäther nicht liquid, sondern gasförmig erhalten, so wendet man denselben Apparat an, nimmt aber statt der geraden Röhre, welche in das Zylinderglas hineinreicht, eine gekrümmte, zum Auffangen des Gases bestimmte Röhre, und Glocken oder umgestürzte, mit Was-

ser von 20° C. gefüllte Flaschen. Der Aether, der bei dieser Temperatur gasförmig ist, geht dann in diese Gefäße über.

Das Verfahren von Boullay liefert gleichfalls viel Aether; es besteht darin, daß man Alkohol, den man zuvor mit salzsaurem Gas gesättigt hat, bei gelinder Wärme destillirt. Kaum hat man einige Kohlen unter die Retorte gelegt, so fängt die Flüssigkeit an zu sieden; man sieht an verschiedenen Punkten eine Menge Blasen aufsteigen, welche man mittelst einer Röhre in eine mit Wasser gefüllte Flasche, dann in eine abgekühlte Röhre leitet; diese verdichten sich nun in Form eines äußerst flüssigen Liquidums.

Man kann auch die Methode von Basse anwenden, welcher ein Gemenge von Kochsalz, Schwefelsäure und konzentrirtem Alkohol destillirte und schon vor Gehlen ein ziemlich bedeutendes Quantum eines sehr flüchtigen ätherartigen Fluidums erhielt, welches er für Schwefeläther hielt.

3208. Ist der Chlorwasserstoffäther nach einer der hier beschriebenen Methoden bereitet und ganz rein, so besitzt er folgende Eigenschaften. Im liquiden Zustand ist er vollkommen farblos, reagirt nicht auf Lakmus oder Veilchensyrup, hat einen starken Geruch und eigenthümlich süßlichen Geschmack. Auf die Hand gegossen, fängt er sogleich an zu kochen und erzeugt eine beträchtliche Kälte. Er kocht bei 11° und ist daher in höherer Temperatur gasförmig.

Seine Dichtigkeit ist nach Thenard bei 5° gleich 0,874. Er erstarrt bei 29° unter Null noch nicht. Sein Dampf ist farblos und reagirt weder auf Lakmus noch auf salpetersaures Silber. Das spezifische Gewicht desselben ist 2,219. Das Wasser absorbirt davon ein dem seinigen gleiches Volum. Entzündet man ihn, so brennt er mit einer an den Rändern grünen Flamme und erzeugt viel Salzsäure. Gießt man Wasser in ein Zylinderglas, in welchem man Chlorwasserstoffäther verbrannt hat, so röthet dieses das Lakmuspapier stark und gibt mit Silbernitrat einen starken Niederschlag. Mit dem drei oder vierfachen Volum Sauerstoffgas gemengt, detonirt der gasförmige Aether, wenn man einen elektrischen Funken durchschlagen läßt, gewaltsam und liefert sein doppeltes Volum

Kohlensäure. Bei der Analyse mit Kupferoxyd habe ich gefunden, daß er 37 bis 38 Proz. Kohlenstoff enthält.

Der Chlorwasserstoffäther ist übrigens sehr beständig. Das Wasser zersetzt ihn erst nach langer Zeit; das Aetzkali in Stücken verändert ihn nicht, aber Kalisolution zersetzt ihn nach und nach, aber nur äußerst langsam. Er ist zusammengesetzt aus:

8 At. Kohlenstoff	306,10 oder	37,73
10 At. Wasserstoff	62,50	7,70
2 At. Chlor	442,65	54,57
1 At. Chlorwasserstoffäther . . .	811,25	100,00
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff .	356,10	43,89
1 At. Salzsäure	455,15	56,11
1 At. Chlorwasserstoffäther . . .	811,25	100,00

Nämlich ein Volum Doppeltkohlenwasserstoff und ein Volum Salzsäure verdichtet zu einem Volum.

Läßt man ihn durch eine bis zum Rothglühen erhitzte Porzellanröhre gehen, so zersetzt er sich in Salzsäure und Doppeltkohlenwasserstoff. Zugleich setzt sich eine gewisse Menge Kohle ab und folglich entbindet sich auch eine entsprechende Menge Wasserstoff, was von der Zersetzung herrührt, welche der Doppelkohlenwasserstoff selbst in der Hitze erleidet. Es scheint, daß bei mäßiger Temperatur sich wirklich nur Salzsäure und Doppeltkohlenwasserstoff erzeugt, ohne daß Kohle sich absetzt.

Bromwasserstoffäther.

Synon. Hydrobromäther. Hydrobromnaphtha. Lat. Aether hydrobromicus. Franz. Éther hydrobromique.

Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XXXIV, 99. Löwig, Ann. der Pharm. III, 288.

3209. Um diesen Aether zu bereiten, bringt man in eine tubulirte Retorte 40 Th. konzentrirten Alkohol von 38° und einen Theil Phosphor, und gießt dann durch den Tubulus 7 bis 8 Th. Brom. So oft das Brom mit dem unten im Alkohol liegenden Phosphor in Berührung kommt, so verbinden sich beide rasch unter Entbindung von Wärme. Das Phosphorbromid zersetzt dann das Wasser und den Alkohol und

liefert Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure. Man destillirt bei gelinder Wärme und leitet das Produkt in einen kleinen wohl erkälteten Ballon. Da die destillirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt ist, so scheidet sich der Bromwasserstoffäther davon und fällt zu Boden. Wenn die Flüssigkeit sauer ist, so fügt man zu dem Waschwasser noch etwas Aetzkali.

Der Bromwasserstoffäther ist farblos und durchsichtig, schwerer als Wasser, riecht sehr stark nach Aether und schmeckt eigenthümlich pikant. Er ist sehr flüchtig und im Alkohol sehr auflöslich, aus welchem er aber durch Wasser gefällt wird. Er verändert die Farbe nicht, wie der Jodwasserstoffäther, wenn man ihn unter Wasser aufbewahrt. Noch ist er nicht analysirt worden, allein der Analogie nach darf man seine Zusammensetzung folgendermassen annehmen:

8 At. Kohlenstoff	306,1	oder	22,72
10 At. Wasserstoff	62,5		4,64
2 At. Brom	978,3		72,64
1 At. Bromwasserstoffäther	1346,9		100,00
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff	356,1		26,48
1 At. Bromwasserstoffsäure	990,8		73,52
1 At. Bromwasserstoffäther	1346,9		100,00

Jodwasserstoffäther.

Synon. Hydriodäther. Jodwasserstoffnaphtha. Lat. Aether hydriodicus. Franz. Éther hydriodique.

Gay-Lussac, Ann. de Ch. et Ph. IX, 89. Serullas, ebendas. XXV, 323 und Fechner Rep. f. d. org. Ch. I, 359.

3210. Dieser Aether ist von Gay-Lussac entdeckt worden. Man erhält ihn, wenn man ein Gemenge von Alkohol und flüssiger Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. destillirt. Bringt man in eine Retorte $2\frac{1}{2}$ Theile Jodphosphor, gießt dann einen Theil Alkohol von 0,845 darauf und destillirt das Gemenge bei gelinder Hitze, so bildet sich dieser Aether gleichfalls. Man kann dem Gemenge etwas Jod zugeben, wenn der Phosphor noch nicht ganz damit gesättigt seyn sollte. Gießt man ein neues Quantum Alkohol auf den Rückstand, der in der Retorte bleibt, so erhält man durch wiederholte Destillation eine neue Menge Aether. Serullas mischte 4 Theile

Jod mit 10 Th. Alkohol von 0,833, gibt dann nach und nach 2½ Th. Phosphor hinzu und unterwirft das Ganze der Destillation. Wenn der größere Theil des Alkohols übergegangen ist, gießt man noch ungefähr 3 Theile Alkohol in die Retorte und destillirt bis zur Trockne. Man mischt nun das Destillat mit Wasser, um den Aether vom Alkohol zu sondern, und rektifizirt dann den Aether, indem man ihn über Chlorcalcium destillirt.

Der Jodwasserstoffäther ist farblos und riecht durchdringend nach Aether. Bei 22,3° ist seine Dichtigkeit 1,926, und bei 64,8° kocht er. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist nach Versuchen 5,475 und berechnet 5,409. Er ist nicht entzündlich, gibt aber purpurne Dämpfe, wenn man ihn tropfenweise auf glühende Kohle gießt.

Treibt man seinen Dampf durch eine Porzellanröhre, so setzt er Kohle ab und giebt eine schmierige jodhaltige Masse, die sich in dem kalten Theil der Röhre und im Rezipienten kondensirt. Dieses Produkt schmilzt unter 100° und hat Aehnlichkeit mit dem weißen Wachse. Es ist nicht entzündlich, und löst sich weder im Wasser noch in den Säuren oder den Alkalien auf. Es riecht nach Aether und auf glühende Kohlen geworfen, verbreitet es reichliche Joddämpfe und verflüchtigt sich schwierig.

An der Luft wird der Jodwasserstoffäther roth, färbt sich aber nicht braun. Die Alkalien entfärben ihn sogleich, und selbst das Queckſilber entzieht ihm das freie Jod, wodurch er gefärbt ist. Im Wasser ist er wenig löslich, im Alkohol aber löst er sich sehr leicht auf. Das Kalium erhält sich darin unverändert. Die Alkalien, die Salpetersäure und das Chlor greifen ihn schwach an und zersetzen ihn nur äußerst langsam; dagegen zersetzt ihn die konzentrirte Schwefelsäure sehr rasch. Wahrscheinlich ist er auf folgende Weise zusammengesetzt.

8 At.	Kohlenstoff	306,10 oder	15,70
10 At.	Wasserstoff	62,50	3,20
2 At.	Jod	1579,50	81,10
1 At.	Jodwasserstoffäther . . .	1948,10	100,00
1 At.	Doppeltkohlenwasserstoff .	356,10	18,28
1 At.	Jodwasserstoffsäure . . .	1592,00	81,72
1 At.	Jodwasserstoffäther . . .	1948,10	100,00

Es wäre sehr wünschenswerth, daß dieser Aether, so wie die eigenthümliche Substanz, welche sich durch Zersetzung desselben in der Rothglühhitze bildet, analysirt würden.

Cyanwasserstoffäther.

Syn. Hydrocyanäther. Lat. Aether hydrocyanicus. Franz. Éther hydrocyanique.

Pelouze, Journ. de Pharm. XX, 399 und Erdmann und Schw. Seidel Journ. f. prakt. Ch. II, 472,

3211. Man bereitet diesen Aether, indem man ein Gemenge von gleichen Theilen Cyankalium und schwefelweinsauren Baryt miteinander erhitzt. Das destillirte Produkt wird dann mit etwas Wasser gewaschen, um den Alkohol und die Blausäure wegzuschaffen, welche er enthalten kann. Man schüttelt ihn hierauf mit gepulverten Chlorcalcium, welcher das Wasser und den übrigen Alkohol wegnimmt. Er wird dann eine Zeitlang in einer Temperatur von 60 bis 70° erhalten und endlich über Chlorcalcium destillirt.

Bei dieser Reaction wird das im schwefelweinsauren Baryt enthaltene Wasser zersetzt; dessen Sauerstoff geht an das Cyankalium und sein Wasserstoff an das Cyan. Der Doppeltkohlenwasserstoff des schwefelweinsauren Salzes verbindet sich mit der erzeugten Blausäure, um Cyanwasserstoffäther zu bilden, der sich entbindet. In der Retorte bleibt schwefelsaures Kali und schwefelsaurer Baryt.

Man kann sich die Theorie dieses Prozesses leicht durch folgende Gleichung erklären.

$$2\,SO^5, BaO, C^8H^8, H^2O + K\,Az^2C^4 = KO, SO^3 + BaO, SO^3 + C^{12}H^{10}Az^2$$

Der Cyanwasserstoffäther ist ein farbloses Liquidum, von starkem knoblauchartigen höchstwidrigen Geruch. Seine Dichtigkeit ist 0,70, und bei 82° kocht er. Im reinen Zustand trübt er das aufgelöste Silbernitrat nicht; wäßriges Aetzkali zersetzt ihn nur sehr schwierig und wenn er sehr konzentrirt genommen wird.

Er löst sich im Alkohol und Schwefeläther in allen Verhältnissen auf. Das Wasser löst ebenfalls ein gewisses Quan-

tum davon auf, das man aber durch Chlorcalcium wieder daraus abscheiden kann. Dieser Aether ist folgendermassen zusammengesetzt:

12 At. Kohlenstoff	459,12	oder	64,34
10 At. Wasserstoff	62,50		8,95
2 At. Stickstoff	177,02		26,71
1 At. Cyanwasserstoffäther . . .	698,64		100,00
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff . .	356,10		51,17
1 At. Cyanwasserstoffsäure . . .	342,04		48,83
1 At. Cyanwasserstoffäther . . .	698,14		100,00

Der Cyanwasserstoffäther ist giftig, aber die Wirkung, welche er auf den thierischen Körper ausübt, ist viel schwächer als die der Cyanwasserstoffsäure.

Doppeltschwefelwasserstoffsaurer Kohlenwasserstoff.

Syn. Schwefelwasserstoffweinäther. Mercaptan. Bihydrosulfate d'hydrogène carboné.

Zeise, Ann. de Ch. et Ph. XXXV, 87. Schweiger-Seidel. Journ. LXVIII, 146. u. Erdmann u. Schw. Seidels Journ. f. p. Ch. I, 257 u. Ann. d. Pharm. XI, 2. Liebig, ebendas. XI, 14.

3212. Erhitzt man in einem Destillirapparat schwefelweinsauren Baryt, Kalk oder Kali mit einer konzentrirten Auflösung des Einfach-Schwefelbariums (Ba S), so destillirt Wasser und zugleich eine ätherartige Flüssigkeit über, während das schwefelweinsaure Salz in schwefelsaures Salz sich verwandelt; es entbindet sich während der Destillation fast gar keine freie Schwefelwasserstoffsäure, ferner enthalten weder der ätherartige Körper, noch das mit übergeführte Wasser, (selbst wenn man bis zur Trockne destillirt), nicht so große Mengen von Schwefelwasserstoff, daß man dessen Bildung mit Sicherheit als wesentlich ansehen könnte.

Beobachtet man das richtige Verhältniß von Sulphovinat und Sulphurid, so kann die Zersetzung so vollkommen statt finden, daß in der Retorte nur schwefelsaurer Baryt bleibt.

Liebig gibt zur Bereitung des Mercaptans folgendes Verfahren an. Man sättigt eine Kaliauflösung von 1,28 oder

1,3 sp. G. mit Schwefelwasserstoff, und mischt hierauf die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum einer ebenso spezifisch schweren Auflösung von schwefelweinsaurem Kalk. Das Gemenge wird hierauf im Marienbad erhitzt. Das Produkt verdichtet sich in einer wohl erkälteten Vorlage. Es enthält Wasser und Schwefelwasserstoff. Man trennt es von dem Letzteren durch etwas Queckſilberoxyd oder Queckſilbermercaptid. Das Wasser läßt sich leicht durch Chlorcalcium wegschaffen.

Das reine Produkt siedet bei 36° C. und nicht bei 62°. Das Queckſilbermercaptid löst sich in der 12 bis 15fachen Menge seines Gewichtes kochenden Alkohols auf, woraus es wieder in starkglänzenden blättrigen Krystallen anschießt, welche getrocknet dem polirten Silber gleichen.

Die ätherartige Flüssigkeit, welche man nach Zeise's Verfahren erhält, schwimmt auf dem Wasser. Dekantirt, dann mit reinem Wasser geschüttelt, um den adhärirenden Schwefelwasserstoff wegzuschaffen, und endlich vom Wasser mittelst geschmolzenem Chlorcalcium gereinigt, zeigt es folgende Eigenschaften. Es ist ein farbloses Liquidum von äußerst durchdringendem Geruch, welcher zugleich an Assafoetida und Knoblauch erinnert, und von süßem Geschmack. Es brennt leicht und gibt dann schweflichte Säure.

Wird dieser Körper einer gelinden Destillation unterworfen, so zerfällt er in zwei Substanzen, welche nicht allein durch ihren verschiedenen Grad der Flüchtigkeit, sondern auch durch andere ausgezeichnete Eigenschaften sich von einander unterscheiden. Der flüchtigere Bestandtheil ist noch wenig untersucht worden und erhielt von Zeise den Namen Thialäther. Den andern Bestandtheil den dieser Chemiker Mercaptan nannte und dem ich, aus später hier unten anzuführenden Gründen, für Doppeltschwefelwasserstoffäther oder Bihydrosulphat des Kohlenwasserstoffs halte, bildet einen Körper von äußerst merkwürdigen Eigenschaften und ganz eigenthümlicher Natur.

Man erhält diesen Körper auch und zwar in noch größerer Menge, wenn man bei der oben beschriebenen Operation statt des Einfach-Schwefelbariums, das Doppelt-Schwefel-

barium (BaS^2) anwendet. Am leichtesten aber erhält man denselben, wie sich erwarten ließ, durch die Reaction des hydrothionsauren Schwefelbariums ($BaS + H^2S$). Es erzeugt sich jedoch in diesem Falle auch Thialäther oder wenigstens ein diesem sehr ähnlicher Körper, obschon vergleichungsweise in geringer Menge.

3213. Um den doppelthydrothionsauren Aether vollkommen rein zu erhalten, muß man ihn mittelst Schwefelwasserstoff aus dem Salze ausscheiden, welches Zeise Quecksilbermercaptid nennt.

Der also bereitete doppelthydrothionsaure Kohlenwasserstoff ist eine klare Flüssigkeit, welche nicht erstarrt, selbst nicht bei 22°; er ist farblos und riecht wie andere Produkte dieser Art nach Knoblauch und Assafoetida, aber so durchdringend, daß kein anderer Körper in dieser Beziehung ihm gleich kommt. Sein Geschmack ist zugleich zuckersüß und ätherartig.

Das spezifische Gewicht desselben ist bei 15° — 0,842 und sein Siedepunkt 62°. Im Wasser ist er wenig auflöslich, dagegen löst er sich in allen Verhältnissen im Alkohol und im Schwefeläther auf. Auf Lackmus reagirt er nicht.

Sowohl die alkoholische als wäßrige Auflösung desselben gibt mit essigsaurem Blei einen starken zitronengelben Niederschlag; dagegen wirkt jene nicht auf salpetersaures Blei.

Bringt man diesen neuen Körper in Berührung mit Quecksilberoxyd, so zeigt sich eine lebhafte Reaction. Das Oxyd wird heftig angegriffen, es bildet sich Wasser und man erhält einen farblosen, krystallinischen Körper von besonderer Beschaffenheit. Derselbe Körper bildet sich auch mit dem Quecksilberchlorid (Aetzsublimat), und es bildet sich in diesem Falle Salzsäure, die fortgeht. Das Goldchlorid wird ebenfalls in einen ähnlichen Körper umgewandelt.

Der farblose, krystallinische Körper, welcher aus der Einwirkung des Doppelt-Schwefelwasserstoffäthers auf das Quecksilberoxyd entsteht, gibt, wenn er trocken mit Schwefelwasserstoff zusammen kommt, Zinnober und zugleich erzeugt sich dabei wieder Doppelt-Schwefelwasserstoffäther, ohne daß noch ein anderer Körper hierbei gebildet würde.

Zeise fand bei der Analyse diesen Körper zusammengesetzt aus:

2 At. Schwefel
8 At. Kohlenstoff
12 At. Wasserstoff.

Demnach würde die allgemeine Formel für das Mercaptan seyn: $C^8 H^{12} S^2$.

Die Zusammensetzung dieses Körpers kann rationell durch eine der folgendenden vier Formeln ausgedrückt werden:

$$H^2 + C^8 H^{10} S^2$$
$$H^2 + C^8 H^8 S + H^2 S$$
$$C^8 H^8 + {}^2H^2 S$$
$$C^8 H^{10} S + H^2 S$$

Die Elementarzusammensetzung dieses Körpers entspricht übrigens ganz der des Alkohols, wenn man sich nämlich die zwei Atome Sauerstoff des Alkohols durch zwei Schwefelatome ersetzt denkt.

Meiner Ansicht nach, muß man diesen Körper, wenn man streng rationell verfahren will, als einen wahren Aether betrachten und dafür die Formel $C^8 H^8 + 2 H^2 S$ annehmen. Demnach wäre derselbe also in die Klasse der Aether zu stellen, die durch Wasserstoffsäuren gebildet werden, nur mit dem Unterschied, daß er statt eines Atoms, zwei Atome Säure enthält.

Zeise verwirft diese Hypothese, wegen der Einwirkung, die der Schwefelwasserstoff auf das Queckſilbermercaptid ausübt, welche Reaction seiner Ansicht nach anzudeuten scheint, daß das Metall in diesem Körper nicht unmittelbar mit dem Schwefel verbunden ist. Ich gestehe aber, daß ich hierin keine so große Schwierigkeit erblicken kann. Wir sehen, daß die Queckſilberverbindung, welche aus $Hg S^2 C^8 H^{10}$ besteht, sich verwandeln kann in $Hg S + H^8 C^8, H^2 S$, wodurch eine Verbindung von Schwefelqueckſilber und Schwefelwasserstoffäther ausgedrückt wird. Es ist also begreiflich, daß der Schwefelwasserstoff, indem er sich mit diesem Aether verbindet und ihn in Doppelt-Schwefelwasserstoffäther verwandelt, so einen flüchtigen Körper bildet, welcher, indem er nicht mit

dem Schwefelqueckſilber verbunden bleiben kann, fortgeht und dieſes frei und rein zurückläßt.

3214. Betrachtet man dieſen Körper als ein Doppelthydroſulphat des Kohlenwaſſerſtoffs, ſo muß man die Metallverbindungen, welche er bildet, und die Zeiſe Mercaptide nennt, als Aether betrachten, in denen die Hälfte der Säure ſich durch ein Schwefelmetall erſetzt findet.

Das Queckſilbermercaptid ſchmilzt bei 86°. Die wieder erſtarrte Maſſe gleicht dem geſchmolzenen chlorſauren Kali. Es iſt gewöhnlich geruchlos, beim Reiben aber entwickelt es einen eigenthümlichen Geruch. Bei 125° C. fängt dieſer Körper an, ſich zu zerſetzen und gibt Queckſilber ab. Bei 175° iſt die Zerſetzung vollſtändig und liefert neben andern Produkten ein Oel, welches dem Thialäther gleicht. Das Queckſilbermercaptid iſt im Waſſer unlöslich und wenig löslich im Alkohol. Man kann es in einer konzentrirten Kaliauflöſung auflöſen, ohne daß es eine Veränderung erleidet. Mit Ausnahme der Salpeterſäure wirken die Säuren bei gewöhnlicher Temperatur faſt gar nicht darauf ein. Seine Formel iſt

$$Hg\,S + C^8\,H^8,\,H^2\,S$$

Das Goldmercaptid iſt eine amorphe Maſſe, ohne Glanz und Farbe. Gegen Waſſer, Alkalien und Säuren verhält es ſich wie das Vorhergehende. Man kann es bis auf 220° erhitzen, ohne daß es eine ſichtbare Veränderung erleidet.

Behandelt man es in einem Deſtillirapparat, ſo gibt es einen öligen Körper und es bleibt in der Retorte reines Gold zurück. Es hat die Formel

$$Au^2\,S + H^8\,C^8,\,H^2\,S$$

Das Platinmercaptid, der trocknen Deſtillation unterworfen, verwandelt ſich in Schwefelplatin. Die Zerſetzung geſchieht unter Lichtentwicklung; es hat die Formel

$$Pt\,S + C^8\,H^8,\,H^2\,S$$

Die Kali- und Natron-Mercaptide zeigen ſtets eine alkaliſche Reaction. Im waſſerfreien Zuſtand können ſie bis 100° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; allein im Waſſer aufgelöſt, werden ſie durch Erhitzen ſehr leicht verändert.

Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit Doppeltkohlenwasserstoff.

Diese Verbindungen sind weit zahlreicher als diejenigen, welche aus der Vereinigung des Doppeltkohlenwasserstoffs mit den Wasserstoffsäuren hervorgehen; auch bietet ihre Geschichte größere Schwierigkeiten dar.

Mehrere derselben sind neutral, andere dagegen sind sauer und liefern ganz eigenthümliche ausgezeichnete Doppelsalze. Es existiren endlich noch von einigen dieser Substanzen isomerische Modifikationen, wodurch die Zahl merkwürdiger und genau charakterisirter Körper, welche diese Gruppe enthält, noch vermehrt wird.

3215. Säuren. Die sauren Produkte erhält man durch einfaches Mischen des Alkohols mit konzentrirten oder wasserfreien Säuren. Mäßige Steigerung der Temperatur begünstigt ihre Bildung. Der wasserfreie Alkohol eignet sich besser zu deren Bereitung als der käufliche Weingeist. Man kennt bis jetzt nur die Schwefelweinsäure und ihre beiden Isomerien, die Phosphorweinsäure und Oxalweinsäure.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Gemische aus Alkohol und verschiedenen Säuren, denen die ältern Chemiker den Namen weinige Säuren gaben, wenigstens einen Theil ihrer besondern Eigenschaften der Bildung dieser Arten von Verbindungen verdanken. Sehr wünschenswerth und nützlich würden Untersuchungen seyn, welche die Entdeckung neuer Verbindungen zum Zweck hätten, die ich in den weinigen Säuren vermuthe.

Die bekannten sauren Verbindungen sättigen die Basen, indem sie Doppeltsalze bilden. Man nannte sie Säuren, und betrachtete sie auch als solche. Dieser Umstand ist übrigens von keiner sonderlichen Wichtigkeit, sobald man nur einmal die Natur dieser Körper kennt, welche im Allgemeinen saure Salze des Doppeltkohlenwasserstoffs sind.

Wir haben bereits anderwärts die in dieser Beziehung aufgeworfene Frage näher beleuchtet, welche darin besteht, zu wissen, ob man diese Verbindungen als Salze des Doppeltkohlenwasserstoffs, als Aethersalze oder gar als Alkohol-

salze betrachten soll. Ich huldige der ersten Ansicht; die Letzte ist nicht haltbar.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Körper im konzentrirtesten Zustand vier Volume Doppeltkohlenwasserstoff und zwei Volume Wasser enthalten; noch aber sind sie nicht analysirt. In denjenigen Salzen, welche am wenigsten Wasser enthalten, findet sich das Wasser wieder in diesem Verhältniß mit dem Doppeltkohlenwasserstoff verbunden. Diese Säuren sind im Wasser löslich, das sie nach und nach oder auch unter Mitwirkung der Wärme mehr oder minder leicht zersetzt. Es bemächtigt sich der ursprünglichen Säure und erzeugt wieder Alkohol, indem es sich mit dem Doppeltkohlenwasserstoff verbindet.

Die hier in Betracht kommenden Säuren besitzen mehrere Eigenschaften, welche denen der organischen Säuren ähnlich sind, und wahrscheinlich wird man einst mehrere der letztern von einander trennen müssen, um sie in diese Klasse zu stellen.

3216. Aether. Es ist schwierig neutrale Salze zu bilden; und doch gibt es deren mehr als saure Salze. Im Allgemeinen enthalten sie auf jedes Atom Säure, vier Volume Doppeltkohlenwasserstoff und zwei Volume Wasser.

Diese Neutralsalze, welche zusammengesetzte Aether heißen, sind alle flüchtig, ohne sich zu zersetzen. Jedes Atom entspricht vier Volumen Dampf, zuweilen aber auch zwei Volumen.

Gewöhnlich ist die Säure, welche diese Aetherarten bildet, vollkommen masquirt, so daß die charakteristische Reaction ihrer gewöhnlichen Salze, in diesen Verbindungen sich nicht zeigt.

Sie sind im Alkohol und Schwefeläther auflöslich und lösen sich auch wechselseitig auf; dagegen aber sind sie im Wasser wenig oder gar nicht auflöslich. Diese Flüssigkeit zersetzt sie schwierig, allein doch fast immer auf eine merkliche Weise. Sie bemächtigt sich ihrer Säure und verbindet sich mit ihrer Basis, um wieder Alkohol zu erzeugen. Die Wärme begünstigt diese Reaction.

Die Wirkung des Chlors, Broms und Jods auf dieselben ist noch nicht näher untersucht worden; ebenso die Wirkung der Säuren. Mit den Basen dagegen sind in dieser Beziehung folgende Versuche angestellt worden. Die wasserfreien Basen äußern im Allgemeinen keine Wirkung auf dieselben; dagegen bemächtigen sich die wasserhaltigen und starken Basen, wie Kali oder Natron, der Säuren und machen den Doppeltkohlenwasserstoff frei, welcher Wasser aufnimmt und wieder Alkohol wird.

Das Ammoniak verhält sich aber gegen diese Verbindungen auf ganz eigenthümliche Weise, wovon später bei Gelegenheit des Oxaläthers die Rede seyn wird.

Alle diese zusammengesetzten Aether äußern keine Wirkung auf das Chlorcalcium, wenigstens wenn sie nicht zu lange damit in Berührung gelassen werden. Es folgt daraus, daß man ihnen mit Hilfe dieser Substanz das Wasser oder den Alkohol entziehen kann, wenn sie beide nicht chemisch gebunden, sondern bloß beigemengt enthalten.

Die neutralen ätherartigen Verbindungen, welche hier Gegenstand der Betrachtung sind, können auf verschiedene Weise dargestellt werden, allein am besten gelingt die Bereitung, wenn man absoluten Alkohol mit Säuren im Momente ihres Freiwerdens in Berührung bringt, wie wenn sie z. B. aus einem ihrer Salze sich entbinden, das durch Schwefelsäure zersetzt wird. Es eignet sich daher stets ein Gemenge aus einem Salze, Alkohol und konzentrirter Schwefelsäure zur Bereitung derjenigen Aether, welche flüchtig sind.

Wenn man einst das neutrale Sulphat des Schwefelwasserstoffs darstellen kann, so wird man wahrscheinlich mittelst desselben viele andere Verbindungen dieser Art erzeugen können, und besonders vortheilhaft dürfte dieses dann zur Bereitung der nicht flüchtigen Aether sich erweisen.

Wir wollen nun der Reihe nach die verschiedenen neutralen und sauren Verbindungen dieser Ordnung betrachten.

Schwefelweinsäure.

Synon. Weinschwefelsäure. Lat. Acidum oenothionicum. Franz. Acide sulfovinique. Sulfate acide oder Bisulfate d'hydrogène carboné. Sulfate acide d'éther.

Dabit, Ann. de Ch. XXXIV, 289 und XLIII, 101. — Sertürner, Gilb. Ann. LX, 53. LXIV, 67 und Kastners Archiv VII, 436. — Vogel, Gilb. Ann. LXIII, 81. — Gay-Lussac, Ann. de Ch. et Ph. XIII, 76 und Gilb. Ann. LXX, 403. — Witting, Buchners Repert. f. d. Pharm. IX, 349. Dulk, Berl. Jahrb. f. d. Ph. 1820. 382. — Heeren, Poggend. Ann. VII, 193. — Hennel, Ann. de Ch. et Ph. XXXV, 154 u. XLII, 77 u. Poggend. Ann. XIV, 273. — Dumas und Boullay Ann. de Ch. et Ph. XXXVI, 294. und Poggend. XII, 93. — Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XXXIX, 153 und XLII, 222. Poggend. Ann. XV, 20 u. Schweigg. J. LV, 160. — Wöhler und Liebig, Pogg. Ann. XXII, 486 und XXIV, 169. — Zeise, Erdm. und Schw.-Seidels J. f. p. Ch. I, 259. Magnus, Pogg. Ann. XXVII, 367. — Marchand, Pogg. Ann. XXXII, 454. — Liebig, Ann. d. Pharm. IX, 17. und Liebig u. Poggendorffs Handwörterbuch d. Chemie I, 128.

3217. Diese Säure ist ein Bisulphat des Kohlenwasserstoffs. Man scheidet sie leicht aus dem schwefelweinsauren Baryt, indem man die Basis dieses Salzes mittelst einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure fället, oder indem man schwefelweinsaures Blei durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die freigewordene Schwefelweinsäure bleibt dann im Wasser aufgelöst; man konzentrirt sie unter der Luftpumpe, wobei man darauf achten muß, die Operation nur so weit zu treiben, bis Schwefelsäure zu erscheinen anfängt, denn es würde sich sonst die Schwefelweinsäure schnell zersetzen.

Die also gewonnene Säure ist farblos, sehr sauer, syrupartig und wiegt 1,319. Schon in gelinder Hitze zersetzt sie sich. Fährt man mit der Konzentration unter der Luftpumpe zu lange fort, so wird sie zerstört und verwandelt sich in schweflichte Säure, Schwefelsäure und schwefelsauren Kohlenwasserstoff.

Sie löst sich im Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen auf. Vom Aether wird sie dagegen nicht aufgenommen.

Das Chlor scheint nicht auf sie einzuwirken. Die Salpetersäure verwandelt sie schnell bei mäßiger Erwärmung in Schwefelsäure.

Die Schwefelweinsäure bildet nur auflösliche Salze und diese kryſtalliſiren im Allgemeinen sehr leicht und schön.

Es bildet sich diese Säure schon durch bloßes Mengen des Alkohols mit Schwefelsäure. Ebenso enthält das Rabel'sche Wasser der Pharmazeuten viel Schwefelweinsäure. Alle Schwefelsäure wird jedoch nicht in Schwefelweinsäure verwandelt; ein Antheil bleibt stets frei, wie aus den oben erwähnten Versuchen hervorgeht.

Verdünnt man die Schwefelweinsäure mit Wasser und läßt dann das Gemisch kochen, so bildet sich viel freie Schwefelsäure und zugleich wird wieder Alkohol erzeugt.

Es ist bereits oben bemerkt worden, daß wir die Entdeckung der schwefelweinsauren Salze und in Folge dieser die der Schwefelweinsäure selbst, Dabit verdanken, der durch seine Aethertheorie darauf geführt wurde, in den bei der Aetherbereitung bleibenden Rückständen eine minder sauerstoffhaltige Säure zu suchen, welche auflöslichere Salze als die Schwefelsäure bildet. Als er diese Rückstände durch Kreide oder kohlensauren Baryt behandelte, erhielt er wirklich neben unlöslichen schwefelsauren Salzen, zugleich noch lösliche Salze, die man später schwefelweinsaure Salze (Sulfovinates) nannte.

Später ging Sertürner noch weiter und beschrieb drei verschiedene Varietäten dieser neuen Säure. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen, welche die Chemiker unbeachtet ließen, wurden neuerdings durch Magnus vollkommen bestätigt.

Die lange Zeit nicht näher bestimmte Natur der Schwefelweinsäure, ist jetzt so ziemlich erforscht; wenn die Ansichten darüber voneinander noch abweichen, so beruht dieß allein nur auf der sehr beschränkten Deutung der nämlichen Formeln.

Nachdem Dabit zuerst die Existens der schwefelweinsauren Salze dargethan, und Sertürner drei verschiedene Varietäten dieser Salze nachgewiesen hatte, lieferte Hennell die wichtigste Arbeit über diesen Gegenstand, indem er die erste genaue Analyse des schwefelweinsauren Kali's machte. Die spätern Analysen haben das Resultat seiner, über dieses Salz angestellten Beobachtungen nur bestätigt.

3218. Aus den Versuchen von Magnus geht hervor, daß sich die Schwefelweinsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur dann erzeugen läßt, wenn man konzentrirte Schwefelsäure auf Alkohol einwirken läßt. Am meisten aber erhält man, wenn man absoluten Alkohol anwendet.

Der Aether bildet in der Kälte keine Schwefelweinsäure; die konzentrirte Schwefelsäure absorbirt ihn zwar, entläßt ihn aber wieder unverändert, wenn man sie mit Wasser verdünnt. Erhitzt man dagegen das Gemenge, so bildet sich viel Schwefelweinsäure, wie Magnus und Serullas gezeigt haben.

Während der Bildung der Schwefelweinsäure zerfällt die konzentrirte Schwefelsäure in zwei Antheile; der eine entzieht dem andern Wasser, und dieser vereinigt sich allein mit dem Alkohol. Diese beiden Quantitäten sind gleich, so daß die Reaction sich durch eine der beiden folgenden Formeln ausdrücken läßt:

$4SO^3,H^2O+C^8H^8,H^4O^2=S^2O^6,H^8O^4+S^2O^6,C^8H^8,H^4O^2$

$4SO^3,H^2O+C^8H^8,H^4O^2=S^2O^6,H^6O^3+S^2O^6,C^8H^8,H^6O^3$

nämlich 4 Atome konzentrirte Schwefelsäure und 1 At. Alkohol bilden 2 Atome Schwefelsäure mit 2 Atomen oder $1\frac{1}{2}$ Atomen Wassergehalt, und 1 Atom Schwefelweinsäure.

Es folgt daraus, daß ein Ueberschuß von Alkohol bei dieser Reaction ganz nutzlos ist, und daß ein Bihydrat oder Sesquihydrat der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Schwefelweinsäure geben würde. Diese Resultate finden auch wirklich, wenigstens für die Schwefelsäure mit 2 Atomen Wassergehalt ihre Bestätigung. Es ist kein positiver Grund vorhanden, die Schwefelweinsäure durch eine oder die andere der beiden oben angeführten Formeln auszudrücken; aber die Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure

auf den Alkohol und die Grenze, bei welcher sie aufhört, veranlassen mich, der erstern Formel den Vorzug einzuräumen.

Die vorangeschickten Bemerkungen beziehen sich nur auf das in der Kälte bereitete Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure, das man z. B. erhält, wenn man den Alkohol unter der Luftpumpe abdampft und dessen Dämpfe durch konzentrirte Schwefelsäure absorbiren läßt.

Operirt man mit einem schnell bereiteten Gemenge, so verändert die entbundene Wärme die Resultate, wenigstens nach den Versuchen Hennells zu urtheilen. Indem er konzentrirte Schwefelsäure mit ihrem eigenen Gewichte Alkohol von 0,82 mischte, fand er, daß durch die entwickelte Wärme ungefähr drei fünftel der Schwefelsäure in Schwefelweinsäure verwandelt wurden. Erhitzt man dieses Gemenge, so vermindert sich die Quantität der Schwefelweinsäure in dem Maaße als der Aether sich entbindet. Fügt man Wasser hinzu, damit es die Stelle des verdunsteten Aethers vertrete, und um die Konzentrirung der Schwefelsäure zu verhindern, so kann man durch länger fortgesetztes Kochen alle Schwefelsäure wieder finden und die Schwefelweinsäure gänzlich verschwinden machen.

Ferner fand Hennell, daß die konzentrirte Schwefelsäure, die mit einem dem ihrigen gleichen Gewichte Wassers und der vierfachen Menge Alkohol von 0,82. sp. Gewicht gemengt worden, Schwefelweinsäure geben kann, nicht sowohl durch die Mischung selbst, als vielmehr durch anhaltendes Kochen, das so lange fortgesetzt wird, bis ein der angewandten Alkoholmenge gleiches Gewicht von der Masse ausgetrieben worden.

3219. Schwefelweinsaure Salze oder Sulphovinate. (Sulfovinates.) Alle schwefelweinsauren Salze sind, wie bereits oben bemerkt worden, im Wasser und viele selbst im Alkohol auflöslich, weshalb man sie leicht von den entsprechenden Sulphaten trennen kann. Sie krystallisiren im Allgemeinen sehr schön; zuweilen aber auch in perlmutterglänzenden Blättchen, von fettigem Ansehen. In der Wärme zersetzen sich die Sulphovinate der Alkalien ungefähr in einer Temperatur von 200°. Es entbindet sich Wasser, schweflichte

Säure, Spuren von Kohlensäure und ein Oel, welches Serullas für identisch mit dem schweren Weinöl hält. Meiner Ansicht nach aber sollte dieser Gegenstand aufs Neue untersucht werden. Als Rückstand bleiben schwefelsaure Salze, die mit Kohle gemischt sind.

Erhitzt man gewisse schwefelweinsaure Salze, wie z. B. das Kalisalz mit konzentrirter Schwefelsäure, von der man gerade so viel nimmt, als zur Sättigung der Mineralbasis erforderlich ist, so erhält man nach Hennell wirklichen Schwefeläther. Setzt man zu dem schwefelweinsauren Salze ein dem seinigen gleiches Gewicht Wasser und dann eine entsprechende Menge Schwefelsäure, so erhält man bei der Destillation des Gemisches reinen Alkohol. Hennell sieht in diesen Versuchen einen hinreichenden Beweis für die Ansicht, daß die Schwefelweinsäure eine Hauptrolle bei der Aetherbildung spielt. Die erste Thatsache scheint mir einer ganz besondern Aufmerksamkeit der Chemiker werth zu seyn.

Erhitzt man ein Sulphovinat mit einer alkalischen Basis im Ueberschusse, so entbindet sich auch Alkohol, und zwar ohne eine Spur von Aether. Serullas hat sich sogar überzeugt, daß, wenn man die Sulphovinate lange mit Wasser kocht und dieses beständig während der Operation erneuert, sie sich in Alkohol, der fortgeht und in Bisulphate oder auch in Schwefelsäure und neutrale Sulphate verwandeln.

Die schwefelweinsauren Salze haben verschiedenen Wassergehalt. Das Kalisalz enthält zwei Atome; alle übrigen enthalten sechs Atome. Die Analyse des ersteren setzt es außer allen Zweifel, daß die Sulphovinate nicht als Salze betrachtet werden können, welche Alkohol zur Basis haben. Man kennt bis jetzt noch kein wasserfreies schwefelweinsaures Salz, allein man hat sich auch bis jetzt noch wenig Mühe gegeben, dergleichen darzustellen.

Die schwefelweinsauren Salze werden entweder aus den Rückständen dargestellt, welche bei der Aetherbereitung bleiben, oder aus einem Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und konzentrirter Schwefelsäure. Man erhitzt dieses Gemisch bis zum Sieden und läßt es dann erkalten. Sowohl die eine als die andere dieser Flüssigkeiten liefern, nachdem sie mit

kohlensaurem Kalk, Baryt oder Blei gesättigt worden, unlösliche Sulphate, welche man durchs Filter absondert und lösliche Sulphovinate, die man konzentrirt und krystallisiren läßt. Das Abdampfen muß durch Dampf oder im Wasserbad bei gelindem Feuer geschehen, sonst würde ein Theil des Salzes sich in Alkohol, Schwefelsäure und schwefelsaures Salz verwandeln.

Hat man die genannten Sulphovinate bereitet, so läßt sich daraus sehr leicht die Schwefelweinsäure abscheiden oder man kann sie zur Darstellung neuer schwefelweinsaurer Salze anwenden. Man braucht sie nur entweder durch Schwefelsäure oder durch Sulphate zu zersetzen. Im erstern Fall wird die Schwefelweinsäure frei, im zweiten bildet sich ein lösliches Sulphovinat und ein unlösliches Sulphat, welches man abscheidet.

3220. Schwefelweinsaures Kali. (Sulfovinate de potasse.) Es krystallisirt in glimmerähnlichen perlmutterglänzenden Schuppen, wie die Borsäure. Es fühlt sich fettig an und hat einen bittern Geschmack. Im Wasser ist es leicht auflöslich und an der Luft verändert es sich nur wenig. Erhitzt, schmilzt es und entwickelt einen Dampf, der sich entzündet und schwefelsaures Kali bleibt dabei als Rückstand. Das Kalisulphovinat enthält

1 At. schwefelsaures Kali . .	52,9
1 At. Schwefelsäure	24,3
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff .	17,3
2 At. Wasser	5,5
	100,0

Diese Analyse ist deshalb merkwürdig, weil sie die erste ist, durch welche wir einen richtigen Begriff von der Zusammensetzung der schwefelweinsauren Salze erhielten. Wir verdanken sie Hennell, und später wurde sie von Marchand wiederholt und bestätigt. Die in dem Salze enthaltene Wassermenge beweist, daß man die Sulphovinate nicht als Alkoholsalze betrachten kann.

Schwefelweinsaures Natron. (Sulfovinate de Soude.) Es krystallsirt in Parallelepipeden, die an der Luft verwittern; zuweilen erstarrt es auch zu körnigen blumenkohl-

ähnlichen Massen. Es ist bitter, löst sich in seinem Doppeltgewichte kalten Wassers und in der gleichen Menge kochenden Wassers auf. Es besteht aus:

1 At. schwefelsaurem Natron . .	42,7
1 At. Schwefelsäure	24,0
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff . .	17,1
6 At. Wasser	16,2
	100,0

Schwefelweinsaurer Baryt. (Sulfovinate de baryte.) Er krystallisirt in schönen viereckigen Tafeln, welche an der Luft sich nicht verändern, im luftleeren Raum aber 4,3 Proz. Wasser verlieren. Dieses Salz ist im Wasser sehr löslich, im Alkohol aber unlöslich. Der Destillation unterworfen, liefert er außer schwefelichter Säure und brenzlichem Wasser, schweres Weinöl.

Man bereitet es gewöhnlich, indem man die Rückstände von der Aetherbereitung mit kohlensaurem Baryt sättigt und die ausgepreßte und filtrirte Flüssigkeit wird in einem Trocknenofen gebracht. Nach Verlauf von einigen Tagen erhält man starkglänzende durchsichtige Krystalle, die sich als vierseitige Tafeln darstellen, welche an der Luft unverändert bleiben. Erhitzt man diese Krystalle vor dem Löthrohr, so schwärzen sie sich und riechen nach Aether und schwefelichter Säure. Fährt man mit der Erhitzung länger fort, so bleibt ein schlackiges Email, aus schwefelsaurem Baryt bestehend, zurück. Es enthält dieses Salz

1 At. schwefelsauren Baryt . .	54,9
1 At. Schwefelsäure	18,9
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff .	13,4
6 At. Wasser	12,8
	100,0

Als Magnus dieses Salz bis auf 62,5° erhitzte, verlor es zwei Atome Wasser, also gerade so viel als es bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Rezipienten der Luftpumpe verliert. In beiden Fällen hält das zurückbleibende Salz gerade so viel Wasser als erforderlich ist, um mit seinem Kohlenwasserstoff Alkohol zu bilden. Setzt man das Salz zu lange der Temperatur von 62,5° aus, so verliert es bald Alkoholdampf und wird sauer, während sich zugleich schwefel-

saurer Baryt abscheidet. Bringt man schwefelweinsauren Baryt unter den Rezipienten der Luftpumpe bei einer Temperatur von 160°, so verliert er ein Fünftel seines Gewichtes, wird fettig und ist in seiner Mischung verändert, gerade wie dieß der Fall ist bei der Destillation.

Schwefelweinsaurer Kalk. (Sulfovinate de Chaux). Nachdem man den Rückstand von der Aetherbereitung mittelst zerrührten kohlensauren oder gelöschten Kalk gesättigt hat, preßt man die Masse aus und filtrirt die Flüssigkeit, die man nachher im Sandbad fast bis zur Syrupconsistenz abraucht.

Sollte sich während des Abdampfens etwas Gyps abgesetzt haben, so muß man aufs Neue filtriren. Man setzt dann die Flüssigkeit in einer Abdampfschale entweder an die Luft oder in einen Trocknenofen; das Salz krystallisirt dann nach einigen Tagen in vierseitigen Tafeln, die an der Luft unveränderlich sind. Die Auflösung krystallisirt langsam, aber zuletzt fast gänzlich, mit Ausnahme von saurer Mutterlauge. Es ist deshalb begreiflich, daß, wenn das Salz in großer Masse abgedampft wird, es Feuchtigkeit anzieht.

Die Krystalle schmecken etwas süß und sind im Wasser und Alkohol sehr löslich. Unter die Luftpumpe gebracht, verlieren sie ihre Durchsichtigkeit nebst dem Krystallwasser.

Wird das Salz in einen rothglühenden Platintiegel geworfen, so brennt es mit Flamme, die Masse schwärzt sich und es bleibt Gyps als Rückstand. Der schwefelweinsaure Kalk enthält:

1 At. schwefelsauren Kalk . .	41,8
1 At. Schwefelsäure	24,4
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff .	17,3
6 At. Wasser	16,5
	100,0

Nach Serullas verlöre das Kalksulphovinat, wenn es im luftleeren Raum getrocknet wird, vier Atome Wasser.

Erhitzt man es, nachdem es sorgfältig getrocknet worden, gelinde in einer Retorte, so bläht es sich auf, wird schwarz und es geht in die Vorlage eine alkoholische, brenzliche Flüssigkeit nebst einem gelben Oele über, welches im Wasser zu

Boden sinkt. Dieses Oel ist das schwere Weinöl. Es geht auch schweflichtsaures Gas über und in der Retorte bleibt schwefelsaurer Kalk mit etwas Kohle gemengt, zurück.

Serullas betrachtete die Destillation des schwefelweinsauren Kalks als das beste Mittel zur Darstellung des schweren Weinöls.

3221. Schwefelweinsaures Eisen. (Sulfovinate de fer). Die Schwefelweinsäure löst das metallische Eisen unter Aufbrausen und Entwicklung von Wasserstoff auf. Die Auflösung ist farblos, schmeckt süßlich und wird nicht durch Chlorbarium gefällt. Bei freiwilligem Verdunsten erhält man vierseitige weißlichgelbe Säulen. Diese Krystalle effloresziren an der Luft und werden nach einigen Tagen undurchsichtig.

Wendet man die Rückstände von der Aetherbereitung zur Erzeugung von Eisenvitriol an, indem man Blechabfälle hierzu nimmt, so muß sich viel schwefelweinsaures Eisen bilden, das aber bei länger fortgesetztem Kochen sicher wieder verschwinden würde.

Schwefelweinsaures Blei. (Sulphovinate de plomb). Man erhält, wie oben erwähnt, dieses Salz, indem man ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure durch kohlensaures Blei sättigt. Die filtrirte Flüssigkeit muß im Sandbad abgedampft werden. Durch gelindes Kochen wird dieselbe nicht zersetzt; fährt man aber mit dem Kochen länger fort, so setzt sich etwas schwefelsaures Blei ab. Der Luft ausgesetzt, bedeckt sich die Flüssigkeit mit einem Häutchen von kohlensaurem Blei.

Durch langsames Abdampfen erhält man eine Salzmasse, die so schnell aus der Luft Wasser anzieht, daß sie in einigen Stunden zerfließt.

Das getrocknete Salz erfordert kaum die Hälfte seines Gewichtes Wasser zur Auflösung. Im Alkohol ist es sehr auflöslich.

Der Destillation unterworfen, liefert es schweres Weinöl und es bleibt schwefelsaures Blei mit etwas Kohle gemengt, zurück. Diese Eigenschaften beobachtete Vogel in dem von ihm dargestellten Produkte. Boullay und ich,

wir haben unter gleichen Umständen ein saures, in seidenartigen Nadeln krystallisirtes Salze erhalten. Die Sulphovinate des Blei's verdienen also aufs Neue untersucht zu werden.

Schwefelweinsaures Kupfer. (Sulphovinate de cuivre). Man bereitet es unmittelbar durch Auflösen des kohlensauren Kupfers in Schwefelweinsäure. Die Auflösung liefert durch Abdampfen blaue Krystalle in großen Tafeln, welche sich im Wasser und im Alkohol auflösen. Dieses Salz wird durch Chlorbarium nicht gefällt. Es geht in schwefelsaures Salz über, wenn man es bis einige Grade über den Siedepunkt des Wassers erhitzt, oder auch, wenn man es lange Zeit im Wasser kochen läßt. Sehr leicht erhält man es auch mittelst schwefelweinsaurem Baryt und schwefelsaurem Kupfer. Dieses Salz enthält wahrscheinlich sechs Atome Wasser. Wir haben acht Atome angenommen, weil wir uns damit begnügten, es durch bloßes Auspressen zwischen doppeltem Fließpapier auszutrocknen. Es sollte daher wiederholt analysirt werden, nachdem es zuvor nur an der Luft getrocknet worden.

Aethionsäure. (Acide éthionique.)

Sertürner, Ann. de Ch. et Ph. XIII, 62 und Gilbert Ann. LX, 53 und LXIV, 67. Magnus, Pogg. Ann. XXVII, 367. Ann. d. Pharm. XIII, 35.

3222. Im Jahr 1818, als die Versuche von Dabit beinahe vergessen waren, beschrieb Sertürner, aber nicht sonderlich klar, drei Säuren, welche sich bei der gegenseitigen Einwirkung der Schwefelsäure und des Alkohols bilden. Er nannte erste Athionsäure diejenige, welche wir Schwefelweinsäure nennen, und zweite und dritte Athionsäure, zwei andere Säuren, deren Existens so ungewiß zu seyn schien, daß man wenig darauf achtete. Indessen hat Magnus in neuster Zeit die Säuren Sertürners oder wenigstens etwas Aehnliches wieder gefunden.

Wir wollen diese neuen Körper nun beschreiben, indem wir den ersten Aethionsäure und den zweiten Isäthionsäure nennen. Beide sind nicht nur isomerisch unter sich,

sondern auch meinen Versuchen nach isomerisch mit der eigentlichen Schwefelweinsäure, und unterscheiden sich voneinander nur durch den Wassergehalt.

Diese beiden neuen Säuren sind das Produkt der Reaction wasserfreier Schwefelsäure auf den Alkohol. Leitet man nämlich wasserfreie Schwefelsäure in absoluten Alkohol, so entbindet sich, wenn die Temperatur etwas gesteigert wird, schweflichte Säure und ein Geruch nach süßem Weinöl. Verhindert man aber das Steigen der Temperatur und operirt langsam, so wird alle Schwefelsäure durch den Alkohol absorbirt, und es bildet sich ohne irgend eine Gasentwicklung eine ölige Flüssigkeit. Hat man zu wenig Alkohol angewendet, so bilden sich Krystalle von wasserfreier Schwefelsäure, welche sich lange Zeit unter der erwähnten Flüssigkeit konserviren; sie lösen sich bei Zugabe von Alkohol auf. Hat man aber von diesem gleich anfangs eine hinreichende Menge angewendet, so mischt sich die Flüssigkeit, welche sich bildet, mit Wasser, ohne merkliche Wärmeentbindung.

Wird diese wäßrige Auflösung durch Baryt gesättigt, so erhält man einen beträchtlichen Niederschlag von Sulphat dieser Basis, zugleich aber auch ein lösliches Barytsalz, das sich sehr leicht zersetzt, weshalb man es im luftleeren Raum abdampfen muß.

Dieses neue Salz enthält Schwefelsäure, es ist aber nicht schwefelweinsaurer Baryt, denn dieser ist im Alkohol auflöslich, krystallisirt und giebt in hoher Temperatur schweflichte Säure und süßes Weinöl. Das neue Salz löst sich dagegen nicht im Alkohol auf, kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden, liefert beim Erhitzen kein süßes Weinöl, sondern nur Schwefelsäure in beträchtlicher Menge und verbreitet einen eigenthümlichen empyreumatischen Geruch.

Nach Magnus enthält sie:

2 At. Schwefelsäure .	41,3
1 At. Baryt	39,4
8 At. Kohlenstoff . .	12,6
8 At. Wasserstoff . .	2,1
2 At. Wasser . . .	4,6
	100,0

Die Bildung der in dem neuen Salze enthaltenen Säure findet auf folgende Weise statt: von vier Atomen der angewandten wasserfreien Schwefelsäure verwandeln sich drei in Aethionsäure und eines bildet ein Hydrat, wie aus folgender Formel zu ersehen ist.

Angewendet werden	Äthionsäure.	Wasserhaltige Schwefelsäure.
$8\,SO^3$	$6\,SO^3$	$2\,SO^3$
$3\,H^8\,C^8, H^4\,O^2$	$3\,H^8\,C^8, H^2\,O$	$H^6\,O^3$

Leitet man wasserfreie Schwefelsäure in Aether, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, ähnlich der, welche der Alkohol liefert. Sie mischt sich mit dem Aether zwar in allen Verhältnissen, das Wasser aber scheidet den überschüssigen Aether und zugleich das schwere Weinöl wieder ab, das sich durch diese Reaction erzeugt hat. Die wäßrige Flüssigkeit gibt, wenn sie mit Baryt behandelt wird, schwefelsauren und äthionsauren Baryt.

Die unter diesen Umständen erfolgende Bildung des schweren Weinöls und der Aethionsäure können die Aethertheorie sehr aufklären, wenn meiner Ansicht nach die erste durch die Formel $SO^3, C^8\,H^8, H^2\,O$ und die zweite durch $SO^3, C^4\,H^4, HO_{\frac{1}{2}}$ ausgedrückt wird, denn beide gehen aus der bloßen Vereinigung der Schwefelsäure mit dem Aether hervor. Es würde sich demnach bei dieser Reaction keine wasserhaltige Schwefelsäure bilden.

Der äthionsaure Baryt zersetzt sich äußerst leicht und gibt besonders in der Hitze schwefelsauren Baryt. Die Zersetzung der freien Aethionsäure geht noch leichter. Das merkwürdigste Produkt dieser Zersetzung ist eine mit der Aethionsäure isomerische Säure.

Isäthionsäure oder Aetherunterschwefelsäure. (Acide iséthionique.)

Magnus, Ann. de Ch. et Ph. LII, 155. Pogg. Ann. XXVII, 367. Liebig u. Poggendorff Handwörterb. d. Ch. I, 137.

3223. Diese neue, von Sertürner nur flüchtig beobachtete Säure wurde von Magnus in den Produkten aufge-

funden, welche man durch Erhitzung des äthionsauren Baryts erhält.

Läßt man eine Auflösung dieses Salzes kochen und sättigt sie nachher aufs Neue mit Baryt, um die freigewordene Schwefelsäure wegzuschaffen, so erhält man viel schwefelsauren Baryt, und ein Doppelsalz dieser Basis, das Schwefelsäure enthält. Dieses Salz krystallisirt und unterscheidet sich wesentlich sowohl vom schwefelweinsauren als auch vom äthionsauren Baryt, aus welchem es dargestellt wird. Es löst sich schwierig, aber doch leichter als der äthionsaure Baryt in Alkohol auf, so daß, wenn letzterer nicht vollständig zersetzt worden und man ein Gemenge von beiden Salzen hat, man solche mittelst konzentrirtem Alkohol scheiden kann, wenn man ein beträchtliches Quantum davon anwendet.

Der isäthionsaure Baryt krystallisirt leicht aus einer Auflösung im Alkohol oder Wasser. Er kann, ohne sich zu zersetzen und Wasser zu verlieren, einer Temperatur von 200° widerstehen; erhitzt man ihn aber noch stärker, so bläht er sich auf, indem er sich auf eine ganz besondere Weise erhebt, wird schwarz, entwickelt eine noch nicht näher untersuchte Flüssigkeit und riecht ganz eigenthümlich durchdringend.

Dieses Salz detonirt sehr heftig, wenn es mit chlorsaurem oder salpetersaurem Kali gemengt und erhitzt wird. Ein ziemlich starkes Quantum von kohlensaurem Natron beigemengt, verhindert diesen Effekt nicht. Noch hat man den Schwefelsäuregehalt dieses Salzes nicht genau bestimmen können. Am besten gelangt man zum Ziel, wenn man ein Gemenge von 1 Theil dieses Salzes mit 3 Th. Salpeter und ebenso viel kohlensauren Natron fein pulverisirt und in kleinen Portionen in einen glühenden Platintiegel einträgt, wobei man aber den Tiegel jedesmal sogleich wieder zudecken muß.

Magnus fand dieses Salz zusammengesetzt aus

Schwefelsäure .	41,5
Baryt	39,6
Kohlenstoff . .	12,8
Wasserstoff . .	2,0
Wasser	4,8
	100,7

woraus sich ergibt, daß dasselbe vollkommen ebenso gemischt ist, wie das vorhergehende Salz.

3224. Man ersieht hieraus, daß die Untersuchungen über die Schwefelweinsäure, die Aethionsäure und Isäthionsäure noch nicht als geschlossen angenommen werden können *); man kann deshalb auch noch nicht mit Sicherheit bestimmen, wie diese Klasse von Körpern betrachtet werden muß. Nach dem jetzigen Stande unserer Erfahrung, die wir in dieser Hinsicht erlangt haben, kann man wenigstens zuversichtlich behaupten, daß, indem man diese Verbindungen als saure isomerische Salze des Doppeltkohlenwasserstoffs ansieht, man einen genauen Begriff von ihrer Zusammensetzung erhält. Vielleicht aber müssen einige derselben später noch zu der eigenthümlichen Säure gestellt werden, welche Mitscherlich aus Benzin und wasserfreier Schwefelsäure darstellte.

Vorerst wäre es nöthig mehrerlei Salze vermittelst dieser Säuren darzustellen und sorgfältig zu analysiren. Vorzüglich wichtig ist es, die Einwirkung des reinen Doppeltkohlenwasserstoffs auf die wasserhaltige oder wasserfreie Schwefelsäure zu studiren und auszumitteln ob sich neue Säuren oder eine von den schon beschriebenen bilden.

Im folgenden Artikel sehen wir, daß man das neutrale Sulphat des Doppeltkohlenwasserstoffs noch nicht kennt; man darf übrigens aber hoffen, es bald darzustellen und es würde dann in dieser Beziehung äußerst interessant seyn, sorgfältig die Natur der Oele zu untersuchen, die man erhält, wenn man die schwefelweinsauren Salze destillirt.

---

*) Nach den neuesten Untersuchungen von Liebig ist die Existenz der Aethionsäure sehr zweifelhaft, denn es hat sich ergeben, daß der nach Magnus dargestellte äthionsaure Baryt noch schwefelweinsauren und zuweilen auch schweflichtsauren Baryt und ein anderes neues Barytsalz enthält. Die Isäthionsäure wird nunmehr von Liebig als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einer durch Zersetzung des Aethers oder Alkohols entstandenen organischen Substanz betrachtet, daher der Name Aetherunterschwefelsäure. (S. Handwörterbuch d. Chemie v. Liebig u. Poggendorff I, 137).

A. u. E.

Schwefeläther *).

Synon. Aetherschwefelsaures Aetherol; weinschwefelsaures Weinöl; schwefelsaures Aetherin; süßes oder schweres Weinöl. Lat. Oleum vini dulce. Franz. Éther sulfatique; Sulfate double d'éther et d'hydrogène; Sulfate d'hydrogène carboné (Serullas); huile de vin pesante.

Hellot, Mem. de l'acad. des sc. 1739. 62. — Dabit, Ann de Ch. et Ph. XXXIV, 303. Hennell, Schweigg. J. IXL, 58. und Pogg. Ann. IX, 12. und XIV, 273. Serullas, Poggend. Ann. XV, 20 u. Schweigg. J. LV, 147. — Vogel, Journ. de Pharm. VI, 1. — Liebig, Pogg. Ann. XXII, 486.

3225. Es scheint, daß die Substanz, welche hier abgehandelt werden soll, schon Paracelsus kannte, der sie süßes Vitriolöl nannte. Später gab man ihr den Namen süßes Weinöl, welchen sie jetzt noch besitzt.

Unter den Chemikern, welche Untersuchungen über dieses Oel angestellt haben, verdient Hellot einer besondern Erwähnung, denn man verdankt ihm mehrere wichtige Beobachtungen, welche selbst in der letzten Zeit noch für neu galten.

Hellot wußte sehr gut, daß, wenn man den Alkohol mit konzentrirter Schwefelsäure destillirt, sich eine ölige Substanz bildet, welche schwerer als Wasser ist, die aber, wenn sie in Berührung mit vielem Wasser kommt, nach einiger Zeit leichter als diese Flüssigkeit wird. Es scheint sogar, Hellot habe die Krystallisirbarkeit des leichtern Oels schon gekannt; denn er erhielt bei seinen Versuchen eine Art Kampher, die an das von Hennell und Serullas neuerlichst beschriebene ähnliche Produkt erinnert. Uebrigens hat seit Hellots Arbeit bis auf die neuste Zeit das Weinöl die Aufmerksamkeit der Chemiker gar nicht in Anspruch genommen und trotz einiger neuern und sehr sorgfältigen Untersuchungen kennt man diese Substanz bei Weitem noch nicht genau genug.

*) Hr. Dumas nennt den durch Schwefelsäure oder andere Säuren veränderten Alkohol schlechthin Aether, wenn er keine der zu seiner Bereitung angewandten Säuren enthält; Schwefeläther dagegen nennt er konsequent, die aus Schwefelsäure und Alkohol erzeugte neutrale Verbindung, welche Schwefelsäure enthält, analog den übrigen säurehaltigen Aethern, wie z. B. Salpeteräther, Essigäther ꝛc. A. u. E.

Um schweres Weinöl darzustellen, destillirt Serullas ein Gemenge von 1 Theil Alkohol und 2½ Theilen konzentrirter Schwefelsäure. Es bildet sich etwas Aether, dann eine gelbe ölige Flüssigkeit, stets begleitet von einem wäßrigen sauren Liquidum, welches bald schwerer, bald leichter als jener ist.

Man dekantirt diese ölige Flüssigkeit, wäscht sie mit kaltem Wasser, dekantirt aufs Neue und bringt sie unter den Rezipienten der Luftpumpe neben zwei Schalen, wovon die eine konzentrirte Schwefelsäure und die andere Aetzkalistücke enthält. Die schweflichte Säure, das Wasser und der Alkohol, ja selbst der Aether, wenn davon vorhanden ist, werden nach und nach absorbirt und nach ein oder zwei Tagen ist die Substanz rein, oder wenigstens so rein als man sie bis jetzt hat darstellen können.

Das Weinöl ist verschieden von Farbe. In dem Momente, wo es sich in der Vorlage vereinigt, ist es gelb; im luftleeren Raum nimmt es nach und nach verschiedene Nüancen von grün und blau an. Setzt man es nachher der Luft aus, so verliert es seine Farbe, erhält sie aber wieder an der Luft oder wenn es erhitzt wird.

Es besitzt einen aromatischen durchdringenden Geruch, erfrischenden, etwas bittern Geschmack; im Alkohol und Aether ist es löslich, aber nicht im Wasser. Sein spezif. Gewicht ist 1,133, und die Zusammensetzung desselben ist verschieden befunden worden, wie aus folgenden Analysen sich ergibt:

	Hennell.	Serullas.	Liebig.	Dumas.
Kohlenstoff . .	53,7	33,0	33,2	45,3
Wasserstoff . .	8,3	5,5	5,4	7,9
Schwefelsäure .	37,0	55,0	55,6	—
Wasser . . .	—	6,1	5 8	—
	99,0	99,6	100,0	

Ich bemerke hier, daß ich nicht gleiche Resultate erhielt, als ich dieses Produkt, welches ich von zwei aufeinanderfolgenden Bereitungen erhalten hatte, analysirte, woraus sich ergibt, daß man es hier mit einem Gemenge zu thun hat.

Es ist allerdings anzunehmen, daß dieses Oel den eigentlichen Schwefeläther (Éther sulfatique) *) SO^3, $C^8 H^8$, $H^2 O$ enthält, der aber noch mit einem Kohlenwasserstoff gemengt ist, welcher sich in Auflösung befindet und zwar in verschiedenem Verhältniß. Dieser Ansicht huldigen wir wenigstens gegenwärtig. Der wahre Schwefeläther würde dann enthalten

1 At. Schwefelsäure	501,16	51,6
8 At. Kohlenstoff	306,08	31,5
10 At. Wasserstoff	62,50	6,8
1 At. Sauerstoff	100,00	10,1
	969,74	100,0

Serullas scheint dem durch Rechnung gefundenen Resultat am nächsten gekommen zu seyn, allein nur durch Zufall, denn, wenn man seine Methode auch noch so gewissenhaft befolgt, so erhält man doch immer nur verschiedene Produkte.

Das schwere Weinöl bietet demnach gemischte Eigenschaften dar, welche theils von der Gegenwart des Kohlenwasserstoffs, theils von dem darin enthaltenen eigentlichen Schwefeläther herrühren.

Läßt man dieses Produkt unter Wasser weilen oder kocht man es mit dieser Flüssigkeit, so verwandelt es sich nach und nach in Schwefelweinsäure und wahrscheinlich in Alkohol, indem sich gleichzeitig mehr oder weniger von dem öligen Kohlenwasserstoff abscheidet, der leichter als Wasser ist. Wird aber mit dem Kochen lange fortgefahren, so bildet sich nur Schwefelsäure, Alkohol und leichtes Oel, indem alle Schwefelweinsäure zerstört wird.

Erhitzt man das schwere Weinöl mit aufgelösten Alkalien, so verwandelt es sich in ein schwefelweinsaures Salz, wahrscheinlich in Alkohol und das freigewordene leichte Weinöl scheidet sich ab.

---

*) Im Französischen wählte Hr. Dumas den Namen Éther sulphatique statt E. sulphurique, um jede Verwechslung mit dem Letztern oder bisher sogenannten Schwefeläther zu vermeiden, der nun bloß Aether (Éther) zu nennen ist. A. u. E.

Das Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das schwere Weinöl, wird es damit erhitzt, so bildet sich Schwefelkalium und schwefelsaures Kali.

Könnte man den Schwefeläther rein darstellen, so würde er, wenn man Wasser und Kali darauf einwirken läßt, Alkohol und Schwefelweinsäure oder schwefelweinsaures Kali geben, ohne Oel, wie dieß bei dem neutralen schwefelsauren Methylen der Fall ist.

Serullas betrachtet das durch Destillation der schwefelweinsauren Salze erhaltene Oel als identisch mit dem schweren Weinöl, welches hier beschrieben worden ist; es ist aber begreiflich, daß diese Ansicht keine Bedeutung mehr hat, seitdem man weiß, daß dieser letztere Körper selbst so sehr variirt.

Leichtes Weinöl. (Huile de vin légère).

3226. Wir haben bereits oben gesehen, daß das schwere Weinöl, wenn es mit Wasser oder aufgelösten Alkalien in Kontakt kommt, ein leichtes Oel liefert, das wahrscheinlich im gemengten Zustande schon in dem Produkte existirt. Wie dem aber auch sey, die Entstehung dieses leichten Weinöls bietet immerhin ein ganz besonderes Interesse dar.

Es ist gelb wie Olivenöl, und besitzt ungefähr auch dessen Konsistenz. Erhitzt oder zwischen den Fingern gerieben, zeigt es einen eigenthümlichen Geruch. Sein spezif. Gewicht ist 0,917 oder 0,920. Nach Serullas siedet es bei 280°, aber ich vermuthe, daß sein Siedepunkt veränderlich ist. Bei 35° unter Null erstarrt es. Im wasserfreien Zustand leitet es die Elektrizität nicht. Das Papier bekommt von demselben ähnliche Flecken, wie von fetten Oelen.

Nach Hennell und Serullas enthält es gleichviel Atome Kohlenstoff und Wasserstoff, wie der Doppeltkohlenwasserstoff.

Hat man das schwere Weinöl mit Wasser behandelt, um den darin enthaltenen Schwefeläther abzuscheiden, der dann ganz in Schwefelweinsäure verwandelt wird, so kann man, dadurch daß man das leichte Weinöl und das saure Wasser sich selbst überläßt, ein neues Produkt erzeugen.

Man bringt die Flüssigkeit in eine Abdampfschaale und stellt diese an einen kühlen Ort. Im Winter sieht man bis zum nächstfolgenden Tag zahlreiche prismatische Krystalle mitten im Oel anschießen, welche sich nach allen Richtungen kreutzen. Nach einigen Tagen kann man sie aus der Flüssigkeit nehmen und auf Fließpapier trocknen.

Dieser neue Körper ist stark glänzend, und krystallisirt in langen durchsichtigen Prismen; er ist geschmacklos, zerreiblich und knirscht zwischen den Zähnen. Erhitzt verbreitet er einen besondern aromatischen Geruch, ähnlich dem des süßen Weinöls. Bei 110° schmilzt er und bei 260° verflüchtigt er sich. Im Alkohol und Aether löst er sich auf, das Wasser aber wirkt nicht darauf ein. Sein spezif. Gewicht ist 0,980.

Hennell u. Serullas haben dieses sonderbare Produkt analysirt und beide fanden, besonders aber der Letzte, daß er isomerisch mit dem leichten Weinöl und folglich mit dem Doppeltkohlenwasserstoff, mit dem Methylen, dem vierfach Kohlenwasserstoff, mit dem Paraffin und dem festen Rosenöl ist, denn in allen diesen verschiedenen Körpern sind Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Atomen mit einander vereinigt.

Welche Beziehung findet also zwischen dem eigentlichen Schwefeläther und diesen beiden sowohl liquiden als festen Kohlenwasserstoffen statt? Noch hat uns das Experiment bis jetzt keine genügende Aufschlüsse darüber ertheilt.

Phosphorweinsäure. (Acide phosphovinique).

Synon. Weinphosphorsäure. Acide phosphovineux.

Lassaigne, Schweigger Journ. XXIX, 201. — Pelouze, Ann. de Ch. et Ph. LII, 37. Liebig, Ann. der Pharmazie VI, 149 und Pogg. Ann. XXVIII, 624.

3227. Da die frühern Versuche von Boullay dem Vater bewiesen hatten, daß es möglich ist, den Alkohol mittelst der Phosphorsäure in Aether zu verwandeln, so wollte man natürlich auch untersuchen, ob phosphorweinsaure Salze existirten. Die ersten Versuche dieser Art verdanken wir Lassaigne. Später stellte Pelouze sehr umfassende nnd ent-

scheidende Untersuchungen über diese Klasse von Salzen an, deren wahre Constitution er erst feststellte.

Man bereitet die Phosphorweinsäure auf ganz ähnliche Weise, wie Schwefelweinsäure. Nachdem man den phosphorweinsauren Baryt im Wasser aufgelöst hat, gießt man nach und nach verdünnte Schwefelsäure zu, bis endlich kein Niederschlag mehr erfolgt. Man filtrirt und dampft hierauf die Flüssigkeit ab, anfangs über freiem Feuer, und zuletzt im luftleeren Raum mittelst Schwefelsäure. Hat die Flüssigkeit Oelconsistenz erlangt, so läßt sie sich nicht weiter konzentriren, zersetzt sich aber demungeachtet im luftleeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wie dieß bei der Schwefelweinsäure der Fall ist.

Man kann diese Säure auch durch Zersetzung des phosphorweinsauren Blei's mittelst Schwefelwasserstoff darstellen.

Diese Säure schmeckt sehr scharf und sauer, ist geruch- und farblos von ölartiger Konsistenz und röthet das Lakmus sehr stark. Sie löst sich in allen Verhältnissen im Wasser Alkohol und Aether auf; sie bleibt bei anhaltendem Kochen vollkommen unverändert, wenn sie in dem Mehrfachen ihres Volums Wasser aufgelöst ist. Dagegen zersetzt sie sich bei der nämlichen Temperatur, wenn sie ganz konzentrirt angewendet wird, und gibt anfänglich ein Gemenge von Aether und Alkohol, dann Kohlenwasserstoff, Spuren von süßem Weinöl, und einen Rückstand von Phosphorsäure mit Kohle gemengt.

Noch hat man nicht so viel von dieser Säure im festen Zustand darstellen können, um sie zu analysiren. In der sehr konzentrirten Säure bilden sich jedoch immer Krystalle, allein diese vermehren sich in einer Kälte von 22° nicht weiter.

Die Phosphorweinsäure macht das Eiweiß gerinnen. Bis jetzt hat man nicht den geringsten Unterschied zwischen der aus Phosphorsäure oder Paraphosphorsäure bereitete Phosphorweinsäure und phosphorweinsauren Salzen gefunden.

Bringt man die mit Wasser verdünnte Phosphorweinsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Zink oder Eisen in Berührung, so entbindet sich viel Wasserstoffgas und man er-

hält phosphorweinsaures Eisenoxydul oder Zinkoxyd. Sie entbindet aus allen kohlensauren Salzen die Kohlensäure und bildet mit den Oxyden derselben Salze, von denen die meisten löslich sind.

Die Schwefelsäure und das Barytwasser trüben die wäßrige Auflösung derselben nicht.

Diese Säure ist gerade wie die Schwefelweinsäure als ein saures Salz zu betrachten, das aus $C^8 H^8 P^2 O^5$ besteht und eine noch nicht bestimmte Menge Wasser enthält.

Phosphorweinsaure Salze oder Phosphovinate (Phosphovinates.) Die bis jetzt untersuchten phosphorweinsauren Salze sind sesquibasische Salze. Sie sind ihrem Verhalten nach den schwefelweinsauren Salzen sehr ähnlich. Die phosphorweinsauren Alkalien und Erden sind im Wasser fast alle löslich, die meisten übrigen verhalten sich fast ebenso. Durch Phosphorweinsauren Baryt werden daher das Chlormagnesium, das Eisenchlorür und Chlorid, die Chloride des Nickels, Platins und Goldes aus ihren wäßrigen Solutionen nicht gefällt. Dagegen giebt dieses Salz schwächere oder stärkere Niederschläge mit den Zinnoxydulsalzen, mit den Queckſilber-, Silber-, Blei- und Kalksalzen.

Alle durch doppelte Wahlverwandtschaft also bereitete Phosphovinate lösen sich in verdünnten Säuren auf.

Die auflöslichen Salze, wie z. B. das Kali-, Natron-, Ammoniak- und Magnesia-Salz erhält man äußerst leicht, indem man die Sulphate dieser Basen durch phosphorweinsauren Baryt zersetzt.

3228. Phosphorweinsaurer Baryt. Um dieses Salz darzustellen, das wieder zur Bereitung aller übrigen Phosphovinate dient, macht man ein Gemenge von 100 Grm. Alkohol zu 95 Centesimalgraden und 100 Grm. Phosphorsäure von dicker Syrupkonsistenz; dieses Gemenge erhitzt man und erhält die Temperatur desselben auf 60—80°. Nach 24 Stunden verdünnt man es mit dem 7 bis 8fachen Volum Wassers und neutralisirt nun mit feinpulverisirten kohlensauren Baryt. Hierauf kocht man die Flüssigkeit, um den Alkoholüberschuß zu verflüchtigen, läßt sie dann bis zu 70° abkühlen und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt ein sehr schö-

nes weißes Salz, aus der Solution, das sich gewöhnlich in sechsseitigen Tafeln absetzt. Dieß ist phosphorweinsaurer Baryt, der sich nicht allein zur Bereitung aller übrigen Phosphovinate, sondern auch zur Darstellung der Phosphorweinsäure selbst eignet.

Das Barytphosphovinat ist weiß, geruchlos und schmeckt unangenehm salzig und bitter, wie alle löslichen Barytsalze. An der Luft effloreszirt es, aber äußerst langsam. Im Alkohol und Aether ist es unlöslich, weshalb es durch beide aus seiner wäßrigen Solution gefällt wird.

Bemerkenswerth ist die Auflöslichkeit dieser Säure im Wasser, da sie nicht mit der Temperatur wächst und ein Maximum bei 40° und ein anderes bei 55° hat. Oberhalb und unterhalb dieser Punkte läßt die gesättigte Auflösung Salz fallen. 100 Theile Wasser lösen davon auf bei

0°	3,40 Theile.
5°	3,30
20°	6,72
40	9,36
50	7,96
55	8,89
60	8,08
80	4,49
100	2,80

Pelouze, aus dessen Abhandlung wir diese Löslichkeitstafel entnommen, versuchte die Auflöslichkeit dieses Salzes durch eine Curve auszudrücken; die beiden Maxima, die darin vorkommen, scheinen ein Irrthum zu seyn, der ihm entging, als er die Löslichkeit für die zwischen 40 und 55° liegenden Punkte bestimmte.

Wird dieses Phosphovinat erhitzt, so verliert es einen Theil seines Krystallwassers, nämlich 50 Prozente von seinem Gewichte und erhält dann ein glänzendes Ansehen, wie Perlen. Es zersetzt sich erst in einer nahe an dunkle Rothglut grenzende Temperatur und giebt dann Wasser, Kohlenwasserstoffgas, schwache Spuren von Alkohol und Aether, und einen Rückstand, der aus neutralem phosphorsaurem Baryt

und fein zertheilter Kohle besteht. Es bildet sich weder süßes Weinöl noch Phosphorwasserstoff.

Der phosphorweinsaure Baryt krystallisirt in verschiedenen Formen, welche alle von einer sehr kurzen Säule mit rhomboidaler Basis abzuleiten sind.

Wird Salpetersäure auf phosphorweinsauren Baryt gegossen, so wird dieser opalartig.

Es wird dann Phosphorweinsäure frei und salpetersaurer Baryt bildet sich, welcher leicht mittelst Alkohol, in welchem er unlöslich ist, davon abgeschieden werden kann.

Der phosphorweinsaure Baryt giebt, wenn er getrocknet und mit kohlensaurem Kali erhitzt wird, keinen Alkohol wie das Kalisulphovinat. Das Gemenge wird nicht zerstört und beginnt erst nahe beim Dunkelrothglühen schwarz zu werden, ohne daß die Anwesenheit des kohlensauren Kalis, Antheil bei der Erscheinung hätte.

Nach den von Pelouze und Liebig davon gelieferten Analysen, ist das Barytphosphovinat zusammengesetzt aus

1 At. neutralen phosphorsauren Baryt	2806.0	60,7
8 At. Kohlenstoff	306,0	6,6
10 At. Wasserstoff	62,6	1,3
1 At. Sauerstoff	100,0	2,2
12 At. Wasser	1350,0	29,2
	4624,6	100.0

Diese Formel zeigt unmittelbar die Wassermenge, welche das Salz beim Trocknen verliert, wenn es z. B. bis 200° erhitzt wird. Nach Liebig beträgt der Verlust 29,1 und nach Pelouze 30,5 Proz. Das ausgetrocknete Salz enthält also $P^2 O^5 + 2 Ba O + H^8 C^8 + H^2 O$. Die zwei rückständigen Atome Wasser gehen erst in dem Momente fort, wenn das Salz sich zersetzt.

3229. Pelouze hat das Hauptverhalten der folgenden Phosphovinate beschrieben.

Das Kaliphosphovinat krystallisirt schwierig und nur sehr verworren. Es ist sehr zerfließlich und schmilzt in seinem Krystallwasser.

Das Kalksalz ist sehr wenig löslich und fällt in kleinen, sehr glänzenden glimmerähnlichen Blättchen nieder, wenn

man phosphorweinsaurer Baryt in eine Auflösung von salpetersauren oder salzsauren Kalk gießt.

Es löst sich leicht in Wasser auf, das durch Essig oder Phosphorweinsäure angesäuert ist.

Der phosphorweinsaure Strontian krystallisirt schwierig. Er ist minder löslich im kochenden als im lauwarmen Wasser. Sein Krystallwassergehalt ist bis jetzt noch nicht bestimmt worden. Der Alkohol fällt ihn aus seiner wäßrigen Auflösung.

Das phosphorweinsaure Silber gleicht in seinem äußern Ansehen und seiner Löslichkeit nach dem Kalksalze sehr, und wird leicht durch doppelte Wahlverwandtschaft aus Silbernitrat und Baryt-Phosphovinat gewonnen. Es enthält Krystallisationswasser.

Das Bleisalz ist unter allen das unlöslichste und fällt ohne Krystallwasser nieder, enthält aber die zwei Atome Wasser, welche der getrocknete phosphorweinsaure Baryt zurückhält.

Alle diese Salze müssen aufs Neue untersucht werden.

Salpeteräther.

Syn. Untersalpetriger Aether. Salpeternaphtha. Lat. Naphtha nitri, Aether nitricus. Franz. Éther nitrique, Éther hyponitreux.

Navier u. Geoffroy, Mem. de l'acad. de Paris. 1742. 515. — Bogues, Journ. de Phys. I, 478. — Sebastiani, de nitro et modo, cum ejus acido ol. naphthae parandi. 1745. 35. — Henkel, de naphtha nitri per ignem elaboranda. Erf. 1761, 4. — Dehne, Crell, chem. J. I, 44. — Black, ebendas. I, 50. — Tielebein, Crell Ann. 1784. 2. 221 u. 312; 1786. 1. 37 u. 150. — Balen, ebendas. 1787, 1, 532. — Woulfe, Journ. de Ph. 1784. — Pelletier, ebendas. XXVI, 457. Deyeux, Ann. de Ch. XXII, 144. Proust, ebendas. XLII, 232. — Brugnatelli, Gehlen u. allg. J. f. Ch. u. Ph. I, 579. — Thenard, Mem. d'arcueil I, 75 u. 359 u. Gehlen J. f. Ch. u. Ph. IV, 18. — Bouillon-Lagrange, Trommsdorff, n. J. der Pharm. V, 1, 356. — Duflos, ebendas. VI, 2, 136. u. Brandes Archiv XXXVI, 279. — Dumas u. Boullay, Pogg. Ann. XII, 430. Van Dyk, Buchner Rep. XXIX, 236. — Winkler, ebendas. XXXI, 463 u. XXIX, 284.

3250. Der Salpeteräther scheint zuerst von Paracelsus dargestellt worden zu seyn. Kunkel hat ihn aufs Neue entdeckt, und erwähnte desselben sehr ausführlich in einem Briefe, der 1681 öffentlich mitgetheilt worden. Diese Entdeckung aber war gänzlich wieder vergessen, als Navier, ein Arzt in Châlons, im Jahr 1742 die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Körper lenkte und eine neue Bereitungsart bekannt machte. Seit jener Zeit haben viele Chemiker den Salpeteräther genauer untersucht und besonders Thenard war der erste, der uns seine wahren Eigenschaften kennen lehrte. Die Analyse von diesem Aether wurde von Boullay und mir bei Gelegenheit unserer Arbeit über die zusammengesetzten Aether geliefert.

Die Schwierigkeit und man darf wohl sagen die Gefahren, welche die Darstellung des Salpeteräthers darbietet, gaben Veranlassung zu den vielerlei Vorschriften und Verfahrungsarten, welche man zur Bereitung dieses Produktes angegeben hat. Ich werde hier die wichtigsten davon und zwar in chronologischer Ordnung aufführen.

Naviers Verfahren, welches als das älteste bekannt ist, besteht darin, daß man in eine sehr starke Glasflasche 12 Unzen Alkohol gießt, dann nach und nach acht Unzen Salpetersäure hinzufügt, wobei man jedesmal das Gemenge umschüttelt und in kaltes Wasser oder Eis hineinhält. Man verkorkt hierauf die Flasche mit einem Stöpsel, den man mit Leder umwickelt und mit Bindfaden fest bindet. Das Gemenge wird nun an einen abgelegenen Ort gestellt, denn oft ereignen sich Explosionen. Nach Verlauf von vier oder sechs Tagen, wenn keine Bewegung in der Flüssigkeit mehr wahrzunehmen ist, durchbohrt man den Kork mittelst eines Pfriemen, um das Gas nach und nach fortzulassen. Ist das Gas entwichen, so zieht man den Kork heraus und gießt die Flüssigkeit in einen Trichter, den man mit dem Finger unten schließt; der erzeugte Aether bildet auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht, die man sammelt.

Ich enthalte mich aller weitern Bemerkungen über die Unzweckmäßigkeit und die Gefahr, welche dieses Verfahren

darbietet, indem ich es hier nur als historische Merkwürdigkeit aufführe.

Doktor Black schlug vor, in eine Glasflasche eine angemessene Menge rauchender Salpetersäure zu gießen, dann darauf eine Schicht Wasser und auf diese wieder Alkohol zu geben, wobei man vorzüglich darauf zu achten hat, daß die drei Schichten gesondert bleiben. Die Flasche wird übrigens offen gehalten, damit das sich bildende Gas entweichen kann. Die Reaction findet allmählig statt und nach 10 bis 12 Stunden ist sie gänzlich beendigt und der gebildete Aether befindet sich oben in dem Gefäße.

Woulfe bereitet ein Gemenge von 8 Unzen Alkohol und 6 Unzen Salpetersäure, und bringt dieses Gemenge in einen Kolben mit sehr hohem Hals, mit welchem er einen nach ihn benannten Apparat in Verbindung bringt. Der Aether erzeugt sich auf diese Weise auch ohne Mitwirkung der Wärme.

Derselbe Chemiker gab auch folgende Bereitungsart an: man bringt in eine Retorte vier Pfunde Salpeter, dann gießt man nach und nach ein Gemenge von 4 Pfd. Schwefelsäure und 3½ Pfd. Alkohol, welches man zuvor bereitet haben muß, damit es nicht warm mit dem Salpeter zusammenkomme. Die Retorte wird dann mit einem Apparat verbunden, der dem bei Bereitung des Aethers gewöhnlich angewandten ganz ähnlich ist.

Sobald man das Gemenge auf das salpetersaure Kali gießt, entbindet sich viel Gas, der Aether destillirt über, und die Operation geht vor sich, ohne daß man die Retorte zu erwärmen braucht. Man darf nur kleine Mengen des Gemisches eingießen, weil sonst gefährliche Unfälle statt finden können.

Laplanche destillirt ein Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure und läßt die Salpetersäure in eine Flasche, in der Alkohol enthalten ist, hineintreten; hierauf destillirt er diesen Alkohol wiederum, um den erzeugten Salpeteräther davon abzuscheiden.

Folgendes von Chaptal angegebene und von Proust verbesserte Verfahren wurde lange Zeit angewendet. Man nimmt eine große Retorte, an welche man einen Glasballon

lutirt, der mit einer Sicherheitsröhre versehen ist. Dieser erste Ballon steht vermittelst einer Röhre mit einem zweiten Ballon in Verbindung, der ebenfalls mit einer Sicherheitsröhre versehen ist, mit der drei Woulf'sche Flaschen verbunden sind.

Man gießt in die Retorte ein Gemenge von 32 Theilen Alkohol und 24 Theilen Salpetersäure von 1,3 spezif. Gew. Hierauf erhitzt man die Retorte mittelst eines Ofens und zieht aber diesen zurück, sobald die Flüssigkeit zu kochen anfängt. Das ätherartige Produkt wird vom Alkohol in der ersten Flasche zurückgehalten. Man sättigt diese Flüssigkeit mit Alkali und scheidet dann den Aether durch Destillation ab.

Bouillon-Lagrange räth, ein Gemenge von gleichen Theilen Salpetersäure zu 36° und Alkohol von 40° in einen Kolben zu gießen und einen Strom von Stickstoffoxyd durchstreichen zu lassen, welches gleichzeitig aus Kupferspänen und Salpetersäure bereitet wird. Mit dem Kolben bringt man einen Woulf'schen Apparat in Verbindung, dessen Flaschen zur Hälfte mit einer Kochsalzauflösung gefüllt und in eine kaltmachende Mischung gestellt worden. Das Stickstoffoxyd wird zum Theil beim Durchgange durch den Kolben absorbirt, das Gemenge erhitzt sich nach und nach und sobald das Kochen begonnen hat, destillirt der Aether ununterbrochen über. Nach Bouillon-Lagrange haben 8 Unzen Alkohol und ebenso viel Säure 3 Unzen Salpeteräther gegeben.

Man erhält diesen Aether auch, indem man kleine Portionen absoluten Alkohols und salpetrige, durch Erhitzen des getrockneten salpetersauren Blei's gewonnene Säure mit einander mengt.

3231. Das folgende Verfahren, welches wir Thénard verdanken, ist jetzt allgemein üblich. Man bringt in eine ziemlich große Retorte 500 Grm. Alkohol zu 35° und ebenso viel Salpetersäure von 32°. Diese Retorte ist durch Röhren mit fünf Flaschen verbunden, welche wie ein Woulf'scher Apparat aufgestellt sind; die erste Flasche ist leer und die vier übrigen sind zur Hälfte mit gesättigtem Salzwasser gefüllt. Jede einzelne Flasche ist ferner in eine kaltmachende Mischung von Eis und Kochsalz gestellt.

Ist der Apparat also aufgestellt, so erhitzt man die Retorte durch einige glühende Kohlen, wodurch die Flüssigkeit bald zum Kochen gebracht wird. Man zieht hierauf das Feuer zurück, und da die Reaction immer heftiger wird, so muß man sie gewöhnlich dadurch zu mäßigen suchen, daß man die Retorte von Zeit zu Zeit mit kaltem Wasser übergießt. Ohne diese Vorsicht ist der Prozeß so stürmisch, daß die Retorte gewöhnlich der Ausdehnung der sich bildenden Gase nicht widerstehen kann und endlich zerplatzt.

Die Operation ist beendigt, wenn das Kochen von selbst aufhört; es bleibt dann in der Retorte ein Rückstand, der etwas mehr als das Drittel des angewandten Alkohols und der Säure beträgt. Man nimmt den Apparat auseinander und findet nun in der ersten Flasche eine gelbliche Flüssigkeit, welche aus Alkohol, Wasser, salpetriger und Salpetersäure, und Salpeteräther besteht; die zweite enthält den größten Theil des Aethers, welcher auf dem Salzwasser schwimmt und etwas Säure und Alkohol enthält.

Die dritte Flasche enthält nur eine sehr dünne Schicht einer ätherartigen Flüssigkeit. Man scheidet diese verschiedenen Schichten mit einem, in ein dünnes Röhrchen ausgezogenen Trichter, vereinigt sie und destillirt das Ganze bei gelinder Wärme, und sammelt das erste Produkt in einer mit Eis umgebenen Vorlage. Der überdestillirende Aether ist rein, wenn er eine halbe Stunde lang mit Aetzkalkpulver digerirt wird, der ihm etwas Säure entzieht, die er gewöhnlich noch enthält.

Ein Gemenge von 500 Grm. Alkohol und 500 Grm. Salpetersäure liefert ungefähr 100 Grm. reinen Aether.

Je weniger man von dem Gemenge nimmt, mit welchem man operirt, desto leichter ist die Operation und desto mehr erhält man verhältnißmäßig Aether; es ist dieß auch aus der Heftigkeit, mit welcher die Reaction statt findet, leicht erklärlich. Wenn man in einer Retorte von 3 Pinten Inhalt mit einem Gemenge von 200 Grm. Salpetersäure und 200 Grm. Alkohol v. 40° operirt, so ist es nicht nöthig, die Retorte durch kaltes Wasser zu erkälten, wenn man nur das Feuer auslöscht, sobald die Reaction beginnt. Die Operation geht

ganz ruhig und der Aether verdichtet sich vollständig in der ersten Flasche, welche Salzwasser enthält und erkältet wurde. Man hat dann die übrigen Flaschen nicht nöthig, wodurch die Arbeit bequemer wird, weil der Apparat einfacher und der Druck viel geringer ist. Das oben angegebene Quantum liefert ungefähr 45 bis 50 Grammen gereinigten Salpeteräther.

Ich bemerke hierbei nur noch, daß man bei dieser Operation deshalb Salzwasser anwendet, weil es nicht gefriert, wie das gewöhnliche Wasser, umgeben von der kaltmachenden Mischung, thun würde.

Außer dem Salpeteräther bildet sich bei dieser Reaction noch Wasser, Stickstoff, Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, salpetrige Säure, Kohlensäure, Essigsäure und auch etwas Essigäther, den man nur vom Salpeteräther dadurch scheiden kann, daß man den Unterschied der Flüchtigkeit beider Flüssigkeiten benützt.

Unter den verschiedenen Produkten, welche in der Retorte bleiben, findet sich eines, das unter dem Namen Hierne's Krystalle bekannt ist und das von mehreren Chemikern für Oxalsäure erkannt wurde. Thénard fand diese Substanz in dem untersuchten Rückstand, als er die Destillation so weit trieb, daß der Rückstand fast trocken war. Es scheint demnach, daß dieses nur ein zufälliges Produkt ist und erst unter Umständen sich bildet, welche erst eintreten, nachdem die Hauptreaction vorüber ist.

Derselbe Rückstand enthält auch eine sehr leicht verkohlbare Masse, die bis jetzt noch nicht näher untersucht worden ist.

Der auf besagte Weise erhaltene Salpeteräther enthält immer, wenn er nicht rectifizirt worden ist, je nach der angewandten Bereitungsart mehr oder weniger salpetrige Säure. Man schafft diese Säure weg, wenn man ihn einige Zeit mit Aetzkalk oder Aetzbaryt-Pulver zusammen läßt und nachher destillirt.

Deyeux sah, nachdem er den rohen Salpeteräther mit Schwefelsäure und kohlensaurem Ammoniak behandelt und destillirt hatte, Oeltropfen erscheinen, deren Natur noch

nicht näher untersucht worden. Dasselbe Oel zeigte sich auch, als er durch eine Säure das Kali sättigte, mit welchem der rohe Aether eine Zeitlang in Berührung gewesen war.

Ist der nach den verschiedenen oben beschriebenen Angaben bereitete Salpeteräther wohl identisch? Diese Frage verdient sehr genau untersucht zu werden.

3232. Der reine Salpeteräther ist eine blaßgelbe Flüssigkeit von starkem Geruche, welche in sehr verdünntem Zustande an die Reinette oder den Borstorferapfel erinnert. Sein spezif. Gewicht ist 0,886 bei 4° C. Er ist sehr flüchtig, denn schon bei 21° und 0,76 Meter Barometerstand kocht er. Es geht dieser Körper sonach schon bei gewöhnlicher Temperatur im Sommer in Gasform über; auf die Hand gegossen, kocht er sogleich und verschwindet alsbald unter Kälteerzeugung. Schon durch die bloße Handwärme kann man ihn aus einer Retorte destilliren. Er entzündet sich sehr leicht und brennt mit gelber Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Auf Lakmuspapier reagirt er nicht.

In einer verschlossenen Flasche wird er nach einigen Tagen sauer. Das Wasser beschleunigt merkwürdigerweise diese Zersetzung.

Vom Wasser wird er in geringer Menge aufgelöst und dieses riecht dann stark nach Reinettenäpfeln; zugleich wird ein anderer Antheil Aether zersetzt und liefert Salpetersäure, die im Wasser aufgelöst bleibt und Stickstoffoxydgas, das fortgeht. Bringt man Salpeteräther mit Kalisolution zusammen, so erhält man in kurzer Zeit untersalpetrigsaures Kali und regenerirten Alkohol. Thénard fand unter den sowohl durch Wasser als Aetzkali erzeugten Produkten der Zersetzung stets auch eine namhafte Menge Essigsäure. Noch weiß man aber nicht, ob diese Säure als zufälliges Produkt zu betrachten ist, das von etwas Essigäther herrührt, der im Salpeteräther aufgelöst vorhanden ist, oder ob derselbe vielleicht bei der Zersetzung des Letztern erst entstanden ist. Es scheint außerdem, daß der durch Thénard angewandte Aether nicht durch Destillation gereinigt wurde, obschon dieß das einzige Mittel ist, um ihn von dem damit vorkommenden Essigäther zu trennen.

Das Ammoniak wirkt nicht darauf ein.

Der Salpeteräther ist zusammengesetzt aus:

8 At. Kohlenstoff	306,1	oder	32,38
10 At. Wasserstoff	62,5		6,60
2 At. Stickstoff	177,0		18,72
4 At. Sauerstoff	400,0		42,30
1 At. Salpeteräther	945,6		100,00
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff	356,1		37,66
1 At. Unterſalpetrige Säure	477,0		50,44
2 At. Wasser	112,5		11,90
1 At. Salpeteräther	945,6		100,00

Die Dichtigkeit seines Dampfes wurde gleich 2,627 gefunden, während man durch Berechnung die Zahl 2,606 erhält.

Oxaläther.

Syn. Kleeäther. Sauerkleeäther oder Naphtha. Aetheroxalsäure. Lat. Aether oxalicus. Franz. Éther oxalique.

Bergmann, dessen opusc. I, 256. — Thénard, Mem. d'arcueil, II, 11. Bauhof, Schweigg. Journal XIX, 308. — Dumas u. Boullay, Poggend. Ann. XII, 430. Serullas, Pogg. Ann. XII, 624. — J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LIV, 225 u. Ann. der Pharm. X, 288. Liebig, Ann. d. Pharm. IX, 12. Mitscherlich, Pogg. Ann. XXXII, 664.

3233. Der Oxaläther wurde schon von Bergman entdeckt, der ihn erhielt als er die Eigenschaften der Sauerkleesäure studirte und ein gewisses Quantum dieser Säure mit Alkohol destillirte. Er beobachtete in der Vorlage, nachdem die Destillation eine Zeitlang gedauert hatte, eine Flüssigkeit, die an der Retorte streifenartig sich kondensirte und aus welcher er durch Wasser ein schweres Oel präzipitirte, welches er beschrieb und das sich, seinem Verhalten nach, wesentlich vom gewöhnlichen Aether unterschied.

Später setzte Thénard die Existenz des Oxaläthers ganz außer Zweifel und stellte ihn dar, indem er ein Gemenge von Oxalsäure, Alkohol und Schwefelsäure destillirte, und zwar bei so niedriger Temperatur, daß der Aether in der Retorte blieb.

Die Zusammensetzung und die Haupteigenschaften dieses Körpers wurden von Boullay und mir in unserer Abhandlung über die Aetherarten näher bestimmt.

Man kann den Oxaläther auf verschiedene Weise bereiten. Da die Sauerkleesäure eine starke Säure ist, so besitzt sie nebst einigen andern Pflanzensäuren die Eigenschaft, einen Aether zu bilden, wenn sie mit Alkohol allein destillirt wird; allein das also erhaltene Aetherquantum ist nur sehr unbedeutend. Dagegen liefert das folgende Verfahren diesen Körper in reichlicher Menge.

Man destillirt 1 Theil Alkohol, 1 Th. Oxalsäure oder auch Sauerkleesalz mit 2 Th. Schwefelsäure. Anfangs geht Alkohol über, dann Schwefeläther, und endlich eine ölige Flüssigkeit, welche sich auf dem Boden der Vorlage ansammelt. Man kann die Destillation so weit treiben, daß die Retorte keinen Alkohol mehr enthält. Die letzten Produkte enthalten mehr Sauerkleeäther, und dieser stellt sich als ölige Flüssigkeit dar. Man muß ihn von dem darauf schwimmenden Alkohol scheiden und dann in ein mit Wasser gefülltes Glas gießen. Zuweilen schwimmt er auf dieser Flüssigkeit; allein in dem Maaße, als der damit gemengte Schwefeläther verdampft, fällt er in großen Tropfen auf den Boden des Gefäßes nieder. Giebt man nun entweder den Alkohol der Vorlage oder ein neues Quantum desselben in die Retorte, so erhält man beinahe ebensoviel Oxaläther als das erste Mal. Eine dritte Destillation würde noch etwas liefern, allein viel weniger. Nach Beendigung dieser Operation muß man die weingeistigen Produkte mit Wasser behandeln, wodurch Oxaläther abgeschieden wird, den man zu dem vorhergewonnenen giebt.

Der also bereitete Aether ist sehr sauer. Er enthält auch noch Wasser, Alkohol und Schwefeläther. Um ihn zu reinigen, läßt man ihn mit pulverisirter Bleiglätte so lange kochen, bis sein Siedepunkt auf 184° gestiegen ist, auf welchem Punkte er feststehen bleibt. Nimmt man diese Operation in einem Kolben mit kurzem Hals vor, so verflüchtigt sich das Wasser, der Schwefeläther und der Alkohol, die freie Säure aber bildet oxalsaures Blei, das sich gleich dem

Glätteüberschuß leicht durch Dekantiren absondern läßt. Man gießt nun den Aether, der das Lackmuspapier nicht mehr röthen darf, in eine ganz trockne Retorte und destillirt ihn.

Der so bereitete Aether ist ein ölartiges Liquidum von 1,0929 spez. Gew. bei 7,5°; er kocht zwischen 183 und 184° C. bei 0,76 Meter Barometerstand und seine Spannkraft ist sehr gering. Er riecht aromatisch, zeigt aber zuweilen einige Aehnlichkeit mit Knoblauch oder Phosphor. Im Alkohol oder Aether löst er sich in allen Verhältnissen auf; selbst das Wasser löst etwas davon auf. Er besteht aus:

12 At. Kohlenstoff	459,35	oder	49,7
10 At. Wasserstoff	62,50		6,5
4 At. Sauerstoff	400,00		43,8
	921,85		100,0

Diese Zusammensetzung führt nach meiner Betrachtungsweise auf die rationelle Formel C^8H^8, C^4O^3, H^2O.

Die Dichtigkeit des Oxalätherdampfes wurde durch Versuche bestimmt zu 5,087, Die Rechnung aber giebt:

10 Vol. Wasserstoff	0,688
12 Vol. Kohlenstoff	5,064
4 Vol. Sauerstoff	4,410
	10,162

Dividirt man diese Zahl durch 2, so erhält man 5,081 was mit der durch Versuche gefundenen ganz übereinstimmt.

Die Art, wie die Elemente dieses Aethers sich verdichten, ist sehr merkwürdig. Der Dichtigkeit nach drückt jedes Aether-Molekul nur zwei Volume Dampf aus, während in den andern Aetherarten, welche der Doppeltkohlenwasserstoff bildet, das Molekul vier Volume ausdrückt.

Der Oxaläther kann, wenn er trocken ist, beliebig lang unverändert aufbewahrt werden; ist Wasser zugegeben, so zersetzt er sich schnell in Oxalsäure und Alkohol.

Die Alkalihydrate zersetzen diesen Aether leicht und verwandeln sich in oxalsaure Salze. Die Basis des Aethers bildet wieder Alkohol, indem sie zwei Atome Wasser absorbirt, wie aus folgender Formel zu ersehen ist:

$$C^8H^8, H^2O, C^4O^3 + KO, H^2O = KO, C^4O^3 + C^8H^8, H^4O^2$$

Hier drückt KO ein Atom Aetzkali aus. Eine konzentrirte Auflösung dieser Basis bewirkt sehr schnell diese Zersetzung, durch deren genaueres Studium viel Licht über die Aetherbildungstheorie verbreitet worden ist.

Das Ammoniak äußert auf den Oxaläther eine Wirkung, die ein hohes Interesse darbietet: diese Wirkung ist verschieden, je nachdem man entweder wasserfreien Oxaläther mit trocknem Ammoniakgas oder denselben Aether mit liquidem Ammoniak behandelt.

Oxamethan. (Oxaméthane).

Dumas u. Boullay, Ann. de Ch. et Ph. XXXVII, 21 u. Poggend. Ann. XII, 430. — J. Dumas, ebendas. LIV, 225 u. Ann. der Pharm. X, 292. — Liebig, Ann. der Pharm. IX, 13.

3234. Läßt man einen Strom mittelst Kali getrocknetes Ammoniakgas durch wasserfreien Oxaläther gehen, so erhitzt sich die Flüssigkeit stark, wird teigig und erstarrt endlich ganz. Befindet sich der Aether in einer tubulirten Retorte, so sieht man an den Seiten desselben eine flüchtige Flüssigkeit herabrinnen, welche nichts anderes als Alkohol ist.

Um den Rückstand zu reinigen, löst man ihn in etwas kochendem Alkohol auf, filtrirt dann und läßt ihn durch Erkalten krystallisiren. Man erhält dann schöne blättrige Krystalle von seidenartigem Perlmutterglanz.

Liebig giebt ein etwas abweichendes Verfahren zur Bereitung dieser Substanz an. Er mengt Oxaläther mit einer Auflösung von Ammoniak in Alkohol. Der Aether löst sich auf, und man erhält dann, wenn die Flüssigkeit von selbst abdunstet, schöne blättrige Krystalle von diesem neuen Stoffe.

Boullay und ich, wir haben diesen Körper zuerst in unserer Abhandlung über die Aetherarten beschrieben und in der letzten Zeit habe ich denselben „Oxamethan" genannt.

Diese Substanz ist farblos, schmelzbar und flüchtig; sie löst sich im Alkohol auf und erhält sich darin unverändert. Auch von kaltem Wasser wird sie aufgelöst, aber in der Wärme zersetzt sie sich, indem ein saures oxalsaures Ammoniak gebildet wird. Das Ammoniak verändert dieselbe schnell unter Mitwirkung des Wassers in Oxamid.

Das Oxamethan enthält:

C^8	306,2	oder	41,4
H^7	43,7		5,9
Az	88,5		11,9
O^5	300,0		40,8
	738,4		100,0

Diese Zusammensetzung giebt vollkommnen Aufschluß über die Bildung dieser Substanz. Ich nehme an, daß man wirklich zusammenbringt:

1 At. Oxaläther $C^4 O^3$, $H^8 C^8$, $H^2 O$ und
$\frac{1}{2}$ At. Ammoniak $Az H^3$

so bilden diese beiden Körper durch ihre gegenseitige Reaction die neue Verbindung $C^4 O^3$, $H^4 C^4$, $Az H^3$, und entbinden wird sich $C^4 H^4$, $H^2 O$ oder Alkohol.

Das Ammoniak bildet also, indem es auf den Oxaläther reagirt, ein wasserfreies Salz, das alle im Oxaläther vorhandene Säure und die Hälfte des Doppeltkohlenwasserstoffs und Ammoniaks enthält, während die andere Hälfte des Doppeltkohlenwasserstoffs sich mit dem ganzen Wassergehalt des Aethers verbindet und Alkohol bildet.

Behandelt man den Oxaläther durch flüssiges Ammoniak, so wird in der Flüssigkeit ein weißer fein pulveriger leichter Niederschlag erzeugt. Diese Substanz, welche Bauhof zuerst beobachtete, ist vollkommen reines Oxamid, wie Liebig neuerdings bewiesen hat.

Man sieht, indem man die untenstehenden Formeln miteinander vergleicht, leicht ein, wie das Ammoniak unter diesen Umständen wirken kann.

$C^4 O^3$, $C^8 H^8$, $H^2 O$ Oxaläther
$+ Az^2 H^6$ Ammoniak
bilden $C^4 O^2$, $Az^2 H^4$ Oxamid
und $C^8 H^8$, $H^4 O^2$ Alkohol.

Also erzeugt ein Atom Ammoniak, indem es auf Oxaläther reagirt, ein Atom Alkohol und ein Atom Oxamid.

Oxalweinsäure. (Acide oxalovinique).

Mitscherlich, Pogg. Ann. XXXII, 664.

3235. Mitscherlich erhielt diese Säure neuerdings und untersuchte sie hinreichend genau, so daß ihre Natur näher bestimmt werden konnte. Meiner Ueberzeugung nach aber muß dieser Gegenstand aufs Neue wieder untersucht werden, denn besonders die Wirkung des Ammoniaks auf diese Körper ist durchaus noch nicht vollkommen aufgeklärt.

Man löst den Oxaläther in wasserfreiem Alkohol auf und fügt zur Auflösung Aetzkali, welches zuvor im absoluten Alkohol aufgelöst worden, und zwar genau so viel, als zur Sättigung der Hälfte im Aether erhaltenen Säure erforderlich ist. Es fällt nun bald ein schuppig krystallinisches, im absoluten Alkohol fast unlösliches Salz nieder, welches oxalweinsaures Kali ist. Im Wasser löst es sich leicht auf, aus dieser Auflösung krystallisirt es jedoch schwierig.

Ein Ueberschuß einer oxydirten Basis verwandelt dieses Salz in ein Oxalat und Alkohol, gerade wie der Oxaläther selbst dadurch in ein oxalsaures Salz und Alkohol verwandelt wird, wovon bereits oben die Rede war.

Das oxalweinsaure Kali verändert sich bei 100° nicht. Es enthält ein Atom neutrales Kalioxalat und ein Atom Oxaläther

$$KO, C^4 O^5 + H^8 C^8, C^4 O^3; H^2 O$$

und kein Krystallwasser, was sich von selbst aus den Umständen ergiebt, unter welchen es gebildet wird.

Man bereitet die Oxalweinsäure, indem man oxalweinsaures Kali in schwachem Weingeist auflöst; dadurch scheidet sich zuweilen etwas oxalsaures Kali ab, welches man auf einem Filter sammelt. Die gereinigte Flüssigkeit setzt nun, wenn man Schwefelsäure nach und nach zutröpfelt, Kalisulphat ab und das Bioxalat des Kohlenwasserstoffs, oder die Oxalweinsäure wird frei.

Diese zersetzt die Carbonate des Baryts oder Kalks und bildet damit lösliche oxalweinsaure Salze, welche krystallisiren können, wenn sie bis zur Syrupkonsistenz abgeraucht werden. Aus dem oxalweinsauren Baryt kann sehr leicht die Oxalweinsäure dargestellt werden.

Mehrere Basen, wie z. B. das Kupferoxyd zersetzen diese Säure und bilden oxalsaure Salze damit. Derselbe

Fall findet statt, wenn man das oxalweinsaure Kali mit schwefelsaurem Kupfer, Mangan, Kobalt, Zink oder essigsaurem Blei digerirt; es bilden sich dann Oxalate dieser Basen. Auch wenn man das oxalweinsaure Kali mit Kalksalzen kochen läßt, findet eine Zersetzung statt und Kalkoxalat wird gebildet.

Konzentrirt man eine Auflösung von Oxalweinsäure entweder unter dem Rezipienten der Luftpumpe oder im Marienbad, so erhält man als Rückstand reine Oxalsäure und die Oxalweinsäure verschwindet gänzlich.

Löst man Oxaläther im Alkohol auf, und giebt nach und nach Ammoniak hinzu, bis sich etwas Oxamid bildet, das sich als weißes Pulver absondert, so liefert die also bereitete Flüssigkeit beim Abdampfen voluminöse Krystalle einer neuen Substanz, welche nicht wie das oxalweinsaure Kali durch essigsaures Blei zersetzt wird.

Nach Mitscherlich wird die Zusammensetzung dieser neuen Substanz durch die Formel $C^{12} H^{9} Az^{2} O^{2}$ ausgedrückt; allein es ist schwierig einzusehen, wie sich eine solche Verbindung hat bilden können.

Verhält es sich aber wirklich also damit, so würde dieser neue Körper doch nicht Oxamethan seyn, obschon er sich unter ganz ähnlichen Umständen wie dieser bildet. Es wäre sonach eine comparative Untersuchung beider Körper sehr wünschenswerth.

Ameisenäther. (Éther formique).

Buchholz, Crell n. Entd. VI, 55. Gehlen, Schweigg. J. IV, 18. Doebereiner, ebendas. XXXVIII, 362 u. Ann. der Pharm. III, 141.

3236. Der Ameisenäther wurde 1777 von Arvidson zuerst dargestellt; später haben Buchholz, Gehlen, und Doebereiner diesen Körper genauer untersucht und seine Eigenschaften beschrieben.

Der Ameisenäther kann auf verschiedene Weise bereitet werden. Buchholz digerirte mehrere Tage lang ein Gemenge von gleichen Theilen Ameisensäure und starkem Alkohol, destillirte die Hälfte der Flüssigkeit und wusch den erhaltenen Aether mit Wasser, um den Alkohol davon abzuscheiden.

Gehlen destillirte ein Gemenge vom wasserfreiem Alkohol und konzentrirter Ameisensäure bis zur Trockne und wiederholte die Destillation mit dem erhaltenen Produkt, bis dieß zur Hälfte übergegangen war; er schied nachher den Aether vom Alkohol mittelst einer verdünnten Kalilauflösung, und schaffte das Wasser fort, indem er ihn mit Chlorcalcium digerirte.

Doebereiner gab neuerdings folgendes Verfahren an bei Gelegenheit der Bereitung der Ameisensäure aus Zucker, Schwefelsäure und Manganüberoxyd (2993.)

Man sättigt die hierdurch erhaltene Ameisensäure mit kohlensaurem Natron, dampft dann die Salzauflösung bis zur Trockne ab und destillirt sieben Theile des trocknen pulverisirten Salzes mit zehn Theilen konzentrirter Schwefelsäure und sechs Theilen absoluten Alkohols. Der sich bildende Ameisenäther muß mit etwas kalzinirter Magnesia geschüttelt werden, um ihn von der noch vorhandenen Säure zu befreien; der Alkohol wird dagegen durch Schütteln mit etwas Wasser weggeschafft und endlich scheidet man wiederum das Wasser und die letzten Spuren vom Alkohol ab, indem man die Flüssigkeit mit Chlorcalcium in Berührung bringt.

Der Ameisenäther ist farblos und riecht stark nach Pfirsichkernen; anfangs schmeckt er fast so wie er riecht, zugleich aber auch etwas nach Ameisen. Nach Gehlen wiegt er bei 18° 0,915. Er kocht bei 56° C. unter einem Luftdruck von 0,76 Meter. Ein Theil Ameisenäther löst sich in 9 Th. Wasser bei 18° auf; diese Auflösung wird sauer und enthält Alkohol und Ameisensäure. Das Kali beschleunigt diese Zersetzung. Der Ameisenäther ist zusammengesetzt aus

12 At. Kohlenstoff	459,10	49,15
12 At. Wasserstoff	75,00	8,03
4 At. Sauerstoff	400,00	42,82
	934,10	100,00

Diese Formel zerfällt in die folgende:

$$C^4 H^2 O^3, C^8 H^8, H^2 O.$$

Es wurde bereits oben erwähnt, daß das essigsaure Methylen mit dem Ameisenäther isomerisch ist. Ich bemerke

außerdem noch, daß derselbe noch wenig untersucht und schlecht analysirt worden, und daß er daher aufs Neue einer Untersuchung unterworfen werden muß, und zwar um so mehr als seine physikalischen Eigenschaften, mit denen des ihm isomeren Körpers identisch zu seyn scheinen.

Oxychlorkohlensaurer Aether. (Éther oxychlorocarbonique).

J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LIV, 225.

3237. Man erhält diesen Aether, wenn man absoluten Alkohol mit Oxychlorkohlensäure zusammen bringt. Ein ziemliches Quantum kann man bereiten, indem man in einem 15 Liter haltenden Ballon, der mit oxychlorkohlensaurem Gas gefüllt ist, das vorher auf gewöhnliche Weise unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaaßregeln bereitet worden *), 30 Grammen absoluten Alkohols gießt. Dieser erhitzt sich dann sogleich und nimmt eine Bernsteinfarbe an. Man schüttelt die Flüssigkeit im Ballon und wenn die Reaction beendigt ist, läßt man Luft hinein, um das verschwundene Gas zu ersetzen. Nach einer Viertelstunde zieht man die Flüssigkeit aus dem Ballon und giebt ungefähr sein Volum destil-

*) Die Nothwendigkeit, in der ich mich befand, große Mengen dieses Gases zu bereiten, hat mich auf eine vereinfachte Bereitungsart desselben geführt, die ich hier beschreiben will.

Ich habe gefunden, daß das direkte Sonnenlicht, zu dessen Bildung nicht unmittelbar nöthig ist, sondern daß die mit einem Gemenge aus gleichen Volumen Chlor und Kohlenoxydgas gefüllten Ballons sich vollkommen bei gewöhnlichem Tageslicht unter Bildung von Chlorkohlensäure entfärben. Das Sonnenlicht beschleunigt diese Bildung nur.

Ich suchte die Ballons leichter auszutrocknen, indem ich die harzigen Kitte vermied, welche unter diesen Umständen stets große Nachtheile darbieten, wegen des Alkohols, den man anwenden muß. Durch Anwendung von Kautschuck umgeht man diese Unannehmlichkeit gänzlich. Man wählt irgend einen wohl ausgetrockneten Ballon und nimmt einen Hahn, an welchem man den Hals einer Kautschuckflasche fest bindet, deren Bauch offen ist, um den Hals des Ballons aufnehmen zu können, über welchen man den Kautschuckbeutel ganz fest spannt. Mittelst eines Bleirings, der genau auf die Mündung des Ballons paßt, und der die Hahnöffnung durchläßt, erhält man den Kautschuckbeutel offen und verhindert zugleich, daß er durch den Druck der Luft, wenn man den Ballon leer pumpt, nicht platt gedrückt wird.

lirtes Wasser hinzu. Es bilden sich nun sogleich zwei Schichten: die eine ist schwer, hat ein ölähnliches Ansehen und gleicht dem Oxaläther; die andere leichtere und wäßrige Schicht enthält viel freie Kohlensäure.

Das ölige Produkt, welches mit einem kleinen Stechheber (pipette) abgezogen und über Chlorcalcium und Bleiglätte im Marienbad rektifizirt worden, besitzt folgende Eigenschaften:

Es ist ein sehr flüssiges, farbloses Liquidum, welches nicht auf Lakmus reagirt, und bei 94° C. kocht, wenn der Barometerstand 0,775 ist; seine Dichtigkeit ist 1,153 bei 15° C. Es brennt mit grüner Flamme. Sein Geruch ist ziemlich angenehm, wenn es mit viel Luft gemengt ist, erstickend dagegen und im hohen Grad Thränen erregend wirkt der reine oder fast reine Dampf desselben. Dieser besteht aus

Ch^2	— 442,6	oder	32,4
O^4	— 400,0		29,4
C^{12}	— 459,1		33,6
H^{10}	— 62,5		4,6
	1364,2		100,0

Diese Formel läßt sich auch in folgende umwandeln:

$$C^4 O^3 Ch^2 + C^8 H^8 + H^2 O$$

wodurch ein zusammengesetzter Aether ausgedrückt wird, der eine neue Säure enthält.

Die Dichtigkeit seines Dampfes ist 3,82. Durch Rechnung erhält man:

C^{12}	5,059
H^{10}	0,688
O^4	4,410
Ch^2	4,880
	15,037

Dividirt man diese Zahl durch 4, so erhält man die Zahl 3,759, welche theils mit dem Versuch, theils mit der Art das Molekul der meisten Aether zu theilen, ziemlich genau übereinstimmt.

Die Reaction, durch welche dieser Aether gebildet wird, ist leicht zu erklären: vier Volume chlorkohlensaures Gas reagiren auf vier Volume Alkoholdampf, zersetzen die Hälfte des

darin enthaltenen Wassers, bilden vier Volume Salzsäure und zugleich den neuen Aether. Man kann diese Reaction leicht durch folgende Formel darstellen.

$Ch^4\ C^4\ O^2$ Chlorkohlensäure

$+\ C^8\ H^8,\ H^4\ O^2$ Alkohol

erzeugen $C^4\ O^3\ Ch^2\ H^8\ C^8,\ H^2\ O$ oder oxychlorkohlensauren Aether und $Ch^2\ H^2$ oder Salzsäure.

Ein Blick auf die Formel dieses Aethers lehrt uns, daß er eine neue Säure enthält, die nicht die gewöhnliche Chlorkohlensäure ist.

Die eine wird durch $Ch^4\ C^4\ O^2$ ausgedrückt, während in der Säure des Aethers ein Aequivalent Chlor durch ein Aequivalent Sauerstoff ersetzt wird, weil ihre Formel $Ch^2\ C^4\ O^3$ ist. Diese Säure enthält wie die vorige das Chlor, den Kohlenstoff und Sauerstoff in solchem Verhältniß, daß, wenn das Chlor durch Sauerstoff ersetzt würde, man Kohlensäure erhielte.

Weiter unten bei Benzoeäther werden wir sehen, daß man diese Verbindung erhält, wenn man Chlorbenzoyl auf Alkohol wirken läßt. Es bildet sich dann Salzsäure und Benzoeäther. Zwischen dieser Reaction und der oben erwähnten existirt gewiß eine Analogie, gerade wie eine solche zwischen dem Chlorkohlenoxyd und dem Chlorbenzoyl vorhanden ist. Bemerkt muß aber werden, daß bei der Bildung des Benzoeäthers alles Chlor sich in Salzsäure verwandelt, während hierbei nur die Hälfte Chlor diese Verbindung bildet, die andere Hälfte aber im Aether bleibt.

Urethan. (Uréthane.)

J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LIV, 225. u. Ann. d. Pharm. X, 284.

3238. Wenn flüssiges und konzentrirtes Ammoniak mit oxychlorkohlensaurem Aether zusammen kommt, so findet eine so lebhafte Reaction statt, daß das Gemenge zu kochen anfängt und zuweilen eine Art Explosion erfolgt. Ist das Ammoniak im Ueberschuß vorhanden, so verschwindet aller Aether. Es bildet sich salzsaures Ammoniak und eine neue Substanz, das Urethan, welches seinen Eigenschaften und seiner Mischung nach derjenigen Substanz sich nähert, welche durch

Einwirkung des wasserfreien Ammoniaks auf den Oxaläther entsteht. Hier aber wirkt das Ammoniak ganz gleich, sey es wasserfrei oder in Auflösung, während es bei dem Oxaläther in beiden Fällen ganz verschiedene Produkte giebt.

Um das Urethan darzustellen, muß man das aus der gegenseitigen Reaction beider Körper hervorgegangene Produkt im luftleeren Raum bis zur Trockne abdampfen. Man bringt es in eine wohl ausgetrocknete Retorte und destillirt nun in einem erhitzten Oelbad. Die neue Substanz geht dann als farbloses Liquidum über, das zu einer blättrigen perlmutterglänzenden Masse erstarrt, welche dem Wallrath ähnlich ist. Trübt die wäßrige Auflösung dieser Substanz die Silbersalze noch, so wird zu einer neuen Destillation geschritten, wobei die Temperatur nicht hoch seyn darf, und nun erhält man ein reines Produkt. In der Retorte bleibt ein Ammoniaksalz zurück.

Das Urethan ist eine weiße Substanz, welche noch unter 100° schmilzt, und unverändert bei ungefähr 180° überdestillirt, wenn sie wasserfrei ist. Enthält sie Wasser, so zersetzt sich ein Theil und liefert viel Ammoniak. Sie ist sowohl im kalten als heißen Wasser leicht löslich, trübt die Silbersalze nicht und reagirt ganz neutral. Im Alkohol und selbst im wasserfreien löst sie sich sehr leicht auf.

Die Neigung dieser Substanz zu krystallisiren, ist so groß, daß einige Tropfen Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, stets große dünne Krystalle bilden, welche vollkommen durchsichtig sind. Das Urethan besteht aus:

C^6	329,56	oder	40,8
Az	88,50		15,7
H^7	43,75		7,7
O^2	200,00		35,8
	661,81		100,0

Die Dichtigkeit seines Dampfes wurde durch Versuche gefunden und ist 3,14. Die Rechnung giebt:

C^{12}	5,059
Az^2	1,953
H^{14}	0,963
O^4	4,410
	12,385

und wenn man diese Summe wie gewöhnlich mit 4 dividirt, so erhält man 3,096, welche Zahl mit der durch den Versuch gefundenen ziemlich genau übereinstimmt.

Das Urethan kann durch die Formel $C^4 O^4$, $H^8 C^8$, $Az^2 H^6$ ausgedrückt und folglich auch als ein Doppelcarbonat von Ammoniak und Kohlenwasserstoff betrachtet werden.

Es leuchtet ein, daß man diese Verbindung mit dem schwefelweinsauren Ammoniak vergleichen, und dann als ein kohlenweinsaures Ammoniak betrachten kann, wenn man nämlich annimmt, daß der doppeltkohlensaure Kohlenwasserstoff $C^4 H^4$, $H^8 C^8$ die Rolle einer Säure spielt.

Man kann sich dasselbe als wasserfreies milchsaures Ammoniak $C^{12} H^8 C^4$, $Az^2 H^6$ denken. Ich habe zwar beide Produkte mit einander verglichen, aber keine Aehnlichkeit zwischen denselben gefunden.

Endlich kann man dasselbe noch als eine Verbindung von gleichen Atomen Kohlenäther und Harnstoff betrachten, und dann erhält man die Formel:

$$C^2 O^2, H^8 C^8, H^2 O + C^2 O, Az^2 H^4.$$

auf welche sich auch der Name Urethan bezieht, den ich diesem Produkt gab.

Essigäther.

Syn. Essignaphtha. Lat. Aether aceticus. Naphtha aceti. Franz. Éther acitique.

Lauraguais, Journ des Savans, 1756. 324. — Bucholz, Taschenb. f. Scheidek. 1780, 7. u. Gehlen n. a. Journ. f. Ch. VI, 574 — Voigt, Taschenb. f. Sch. 1781, 5. 1782, 4. 1784, 184. — Scheele, Crell Ann. 1784, 2, 342. — Pelletier, Scherer J. VI, 438. — Chenevix, Gilberts Ann. XXXII, 192. — Hermbstädt, dessen phys. chem. Versuche I, 152. — Henry, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. I, 120. — Thenard, ebendas. IV, 36. — Boullay, ebendas. IV, 42. u. Gilb. Ann. XLIV, 285. — Guibourt J. de Pharm. III, 417. — Duflos, Trommsdorff n. J. der Pharm. VI, 1, 307. u. VI, 2, 136. — Dumas und Boullay Ann. de Ch. et Ph. XXXVII 21. u. Pogg. Ann. XII, 430. Bouillon-Lagrange, ebendas. XII, 109. — Liebig, Ann. d. Pharm. V, 34. — Scharlau, Pharm. Centrabl. III, 871. — Pfaff, Ann. de Ch. et Ph. XXXXII, 221.

3239. Der Graf de Lauraguais stellte diesen Körper 1759 zuerst dar, als er durch Destillation eines Gemenges von Essigsäure und Alkohol einen Aether von eigenthümlicher Beschaffenheit erhielt.

Man hat viele Vorschriften zur Bereitung des Essigäthers, aber alle bekannten Verfahrungsarten lassen sich auf drei Hauptmethoden reduziren, die wir nun nacheinander beschreiben wollen.

Das älteste bekannte Verfahren ist auch das einfachste und besteht darin, daß man ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen konzentrirter Essigsäure und reinem Alkohol destillirt. Wenn zwei Drittel des Produktes in den Rezipienten übergegangen sind, so giebt man sie wieder in die Retorte zurück und destillirt aufs Neue, dann recohobirt man noch einmal und fährt damit so lange fort, bis die Destillation zwölf bis fünfzehn Mal wiederholt worden. Man erhält sonach eine gewisse Menge Essigäther gemengt mit freier Essigsäure und Alkohol, welche beide aber, wie ich sogleich angeben werde, vollständig weggeschafft werden können. Dieses Verfahren wird selten angewendet, denn es ist langwierig, mühsam und kostspielig, allein man erhält dadurch einen sehr reinen Aether, der keine Spur von Schwefeläther enthält.

Gewöhnlich wendet man das folgende Verfahren an, welches von Scheele angedeutet und von Thenard aufs Neue vorgeschlagen wurde.

Man nimmt 100 Th. rektifizirten Alkohol, 63 Th. konzentrirte Essigsäure und 17 Th. käufliche Schwefelsäure. Das Gemenge wird wie gewöhnlich vorsichtig bereitet, dann in eine Retorte gegossen, welche man mit Vorstoß und einer tubulirten Vorlage versieht, die sorgfältig kühl gehalten wird. Man erhitzt nun die Retorte mit einigen glühenden Kohlen, und bringt dadurch die Flüssigkeit bald zum Kochen; sobald ungefähr 125 Theile übergegangen sind, unterbricht man die Destillation. Das erhaltene Produkt ist dann beinahe rein.

Man kann auch folgende Mischung nehmen, nämlich 1 Th. Schwefelsäure, 4 Th. Essigsäure und 6 Th. Alkohol.

Bereitet man Essigäther in beträchtlicher Menge, so läßt sich äußerst vortheilhaft der Apparat anwenden, den man in den Apotheken zur Bereitung des Schwefeläthers gebraucht.

Man erhält mittelst dieser verschiedenen Proportionen eine ziemlich reichliche Menge eines ätherartigen Produktes, welches Alkohol und Essigsäure aufgelöst enthält. Einige Chemiker sind der Meinung, daß man, so oft Schwefelsäure angewendet wird um die Bildung des Essigäthers zu erleichtern, man unmöglich verhindern kann, daß sich etwas Schwefeläther erzeugt, den man nachher auf keine Weise wieder vom Essigäther trennen kann, welchen man rein zu erhalten sucht.

Diese Meinung ist jedoch nach Thenard und Guibourt nicht gegründet und das ätherische Produkt enthält nicht die geringste Spur von Schwefeläther.

Das dritte Verfahren zur Darstellung des Essigäthers besteht endlich darin, daß man ein Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol mit einem essigsauren Salze mischt und der Destillation unterwirft.

Bucholz schlägt vor, ein Gemenge von 16 Th. essigsaurem Blei, 9 Th. Alkohol und 6 Th. konzentrirter Schwefelsäure zu destilliren.

Nach Thenard erhält man auf wohlfeilem Wege einen sehr reinen Aether, wenn man ein Gemenge von 3 Th. essigsaurem Kali, 3 Th. absoluten Alkohol und 2 Th. konzentrirter Schwefelsäure bis zur Trockne destillirt. Man mischt das Produkt mit einem Fünftel konzentrirter Schwefelsäure und erhält dann durch eine vorsichtige langsame Destillation ebenso viel Aether, als man Alkohol angewendet hat. Statt des essigsauren Kalis kann man auch andere Acetate nehmen, wie z. B. essigsaures Kupfer, Natron ꝛc.; dann aber muß man Alkohol und Schwefelsäure in anderem Verhältniß nehmen.

Hat man den Essigäther nach einem der oben beschriebenen Methoden dargestellt, so muß er stets gereinigt werden, denn er enthält immer eine beträchtliche Menge Alkohol aufgelöst, den man nicht durch bloßes Waschen mit Wasser wegschaffen kann; er reagirt auch außerdem stets sauer.

Man kann jedoch die überschüssige Säure sehr leicht mittelst Kreide oder eines andern Carbonates entfernen. Ganz anders verhält es sich mit dem Alkohol, den man früherhin nur äußerst schwierig wegschaffen konnte. Man wusch den Aether abwechselnd mit Wasser und destillirte ihn mit Chlorcalcium, allein durch die vielfach wiederholten Operationen ging immer viel Aether verloren; jetzt aber weiß man, daß das Chlorcalcium in der Kälte sich alles im Aether aufgelösten Alkohols bemächtigt, und es ist nun die Reinigung sehr leicht, wenn man den durch rasches Schütteln mit einer alkalischen Auflösung gänzlich vom Säureüberschuß befreiten Aether eine Zeit lang mit gepulverten Chlorcalcium in Berührung läßt. Zuerst zerfließt das Chlorcalcium und der gereinigte Essigäther schwimmt dann auf demselben. Man bringt nun diese Flüssigkeit in ein anderes Gefäß, welches trocknes Chlorcalcium enthält und wiederholt diese Operation so oft als das Chlorcalcium noch feucht wird.

3240. Der reine Essigäther kocht bei 74° C. unter einem Drucke von 0,76; er ist leichter als Wasser, riecht angenehm ätherisch und erinnert dabei schwach an den Geruch von Essigsäure. Er brennt mit gelblich weißer Flamme. Ist er wasserfrei, so verändert er sich nicht; enthält er aber Wasser, so zersetzt er sich nach und nach in Essigsäure und Alkohol. Bei 17° löst das Wasser ungefähr das Siebentel seines Volums auf, ohne jedoch sauer zu werden. Dagegen wird der Essigäther ziemlich schnell durch eine alkalische Auflösung zersetzt und gibt dann ein essigsaures Salz und Alkohol. Das wasserfreie Ammoniak reagirt nicht auf ihn.

Er besteht aus:

16 At. Kohlenstoff	612,15	oder	55,05
16 At. Wasserstoff	100,00		8,99
4 At. Sauerstoff	400,00		35,96
1 At. Essigäther	1112,15		100,00
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff	356,10	oder	32,02
1 At. Essigsäure	643,55		57,86
2 At. Wasser	112,50		10,12
1 At. Essigäther	1112,15		100,00

Die Dichtigkeit seines Dampfes wurde durch Versuche gleich 3,067 gefunden. Die Rechnung gibt:

16 Vol. Kohlenstoff	6,750
16 Vol. Wasserstoff	1,100
4 Vol. Sauerstoff	4,410
	12,260

Dividirt man diese Zahl durch 4, so erhält man 3,065, welche ganz mit der durch das Experiment erhaltenen Zahl übereinstimmt.

Der Essigäther wird unter mancherlei Umständen zufällig erzeugt. So hat man denselben z. B. in den Destillationsprodukten des Weinessigs und in denen der Gährung gefunden; daß er unter diesen Umständen vorhanden ist, läßt sich leicht erklären, weil nach Boullay der Essigäther sich in der Kälte schon durch den bloßen Kontakt des Alkohols mit der Essigsäure bildet. So oft man auf irgend eine Weise Alkohol in Essigsäure verwandelt oder vielmehr jedesmal, wenn Alkohol sich in Gegenwart eines oxydirenden Körpers befindet, nimmt man auch die Bildung einer gewissen Menge Essigäther wahr.

So enthält z. B. bei der Bereitung des Körpers, den ich unter dem Namen Chloralkoholöl beschrieben habe, der Alkohol zu einem gewissen Zeitpunkt eine große Menge Essigäther, der sich leicht von den übrigen Produkten scheiden läßt. Nach Löwig entsteht derselbe auch, wenn Brom auf Alkohol und auf Schwefeläther reagirt.

In den Apotheken, wo man alkoholische Auflösungen an offner Luft und bei verschiedenen oxydirenden Stoffen aufbewahrt, hat man seine Gegenwart sehr oft nachgewiesen. So hat Planche gezeigt, daß er sich in der Flüssigkeit bildet, welche aus salpetersaurem Kali, Campher und Alkohol zusammengesetzt ist.

Leitet man Kohlensäure in eine alkoholische Auflösung von essigsaurem Kali, so erzeugt sich doppeltkohlensaures Kali und Essigäther nach Pelouze, dem wir sehr interessante Beobachtungen über die gegenseitige Einwirkung der Säuren und Salze unter dem Einflusse verschiedener Auflösungsmittel verdanken. In dem erwähnten Falle zersetzt die

Kohlensäure das essigsaure Kali, das im Alkohol auflöslich ist, weil sich doppeltkohlensaures Kali bilden kann, das von diesem Auflösungsmittel nicht aufgenommen wird. In dem Momente des Entstehens verwandelt hier die Essigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur den Alkohol in Aether, wodurch die Reaction ein besonderes Interesse darbietet.

Endlich bildet sich auch Essigäther, wenn man die Flüssigkeit der holländischen Chemiker der gleichzeitigen Einwirkung des Wassers und des Sonnenlichts aussetzt. Dabei erzeugt sich zugleich auch Salzsäure.

Acetal. (Acétal).

Liebig, Ann. der Pharmac. XIV, 155. u. Poggend. Ann. XXXVI, 298.

3241. Als Doebereiner die Wirkung des Platinschwarzes auf Alkohol unter gleichzeitiger Einwirkung der Luft studirte, entdeckte er eine neue Substanz, welche Liebig analysirte. Der letztere Chemiker betrachtet diese als einen dreifach basischen Essigäther, wonach sie offenbar dem Essigäther zur Seite zu stellen wäre. Da ich nicht selbst diese Reaction studirt habe, so führe ich hier die Resultate mit einigem Mistrauen auf, denn man schenkte bei dieser Untersuchung den wichtigen Folgerungen, zu welchen die Zusammensetzung des Acetals zu führen schien, nicht die nöthige Arfmerksamkeit.

Das Acetal ist farblos und leicht flüssig wie Aether. Es riecht fast wie Salpeteräther. Sein spez. Gewicht ist 0,842 bei 21° C. Es kocht bei 75°, wenn das Barometer auf 0,750 Meter steht. Mit Alkohol und Aether mischt es sich. Das Wasser löst ein Sechstel seines Volums davon auf. Es ist leicht entzündlich und brennt mit hellglänzender Flamme. Durch Zusatz von Aetzkali oder noch besser durch Schwefelsäure verwandelt es sich in ein gelbes Harz. Das Platinschwarz verwandelt es unter Mitwirkung der Luft in Essigsäure.

Man erhält das Acetal, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur den Alkoholdampf mittelst Platinschwarz oxydirt. Zu dem Endzweck bringt man auf eine Untertasse, die Alko-

hol von 60—80 Proz. Gehalt enthält, ein kleines Gestelle, auf welches man einige Linien über der Oberfläche der Flüssigkeit mehrere Uhrgläser setzt, welche schwach mit Wasser befeuchtetes Platinschwarz enthalten. Das Ganze wird mit einer Glasglocke bedeckt, welche oben offen ist; der untere Rand der Glocke steht auf der Untertasse, damit die sich verdichtenden Dämpfe an den Wänden herabrinnen und in den Alkohol fallen.

Man läßt diesen Apparat an einem nicht zu kühlen Orte so lange stehen, bis der Alkohol ganz sauer geworden. Nach Verlauf dieser Zeit destillirt man ihn über kohlensauren Kalk und giebt zu dem Destillationsprodukte Chlorkalkpulver, welches eine namhafte Menge Acetal abscheidet. Durch Rektifiziren über Chlorcalcium erhält man es rein.

Läßt man das Platinschwarz länger auf den Alkohol wirken, so verwandelt es ihn gänzlich in Essigsäure.

Bringt man Acetal mit einer weingeistigen Kaliauflösung zusammen, so erleidet dasselbe nur dann eine Veränderung, wenn es mit der Luft in Berührung ist: es absorbirt den Sauerstoff derselben und bildet eine braune Substanz.

Das Acetal im Kontakt mit Chlorcalcium macht dieses nur dann feucht, wenn es Alkohol enthält; so bald es jenes nicht mehr merklich befeuchtet, so zeigt es bei der Analyse einen Gehalt von

Kohlenstoff	59,7
Wasserstoff	11,3
Sauerstoff	29,0
	100,0

Dieß giebt die Formel $C^{16} H^{18} O^{3}$, die man auch in andere Formeln verwandeln kann, wie z. B. in $O^{32} H^{36} O^{6}$, aus der man wiederum die Formel $C^{8} H^{6} O^{3} + C^{24} H^{24}, + H^{6} O^{3}$ erhalten kann, wodurch ein dreifach basischer Essigäther ausgedrückt ist.

Ehe man eine solche Verbindung annehmen kann, müßte man sich erst die Gewißheit verschaffen, daß dieser Körper Essigsäure enthält, und daß sich unter dem Einflusse von Aetzalkalien aus demselben wieder Alkohol erzeugen kann; ferner daß die Dichtigkeit seines Dampfes mit dieser Formel über-

einstimmt, und daß sie sich beständig und mit jeder Art Alkohol bildet.

Noch giebt es viel zu thun, sowohl in Beziehung auf diesen Gegenstand als auch hinsichtlich der Produkte, welche durch die Reaction der Schwefelsäure auf den Alkohol unter dem Einflusse oxydirender Körper, wie z. B. des Manganüberoxyds, der Chromsäure ꝛc. erzeugt werden.

Benzoeäther.

Syn. Benzoenaphtha. Éther benzoique.

Scheele, dessen Opusc. II, 141. Thenard, Mém d'arcueil II, 8. Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 435. — Liebig und Wöhler ebendas. XXVI, 472.

3242. Die Entdeckung dieses Aethers verdanken wir Scheele, der ihn aus einem Gemenge von 1 Th. Benzoesäure, 3 Th. Alkohol und 1½ Th. Salzsäure mittelst Destillation zuerst bereitete.

Thenard hat später folgendes Verfahren angegeben: Man läßt ein Gemisch aus 4 Alkohol, 1 Salzsäure und 2 Benzoesäure einige Zeit lang kochen. Sobald die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist, rekohobirt man und wiederholt dieselbe Operation zwei bis dreimal. Der größte Theil des Aethers befindet sich nun im Rückstand. Man scheidet ihn mittelst Wasser, indem man ihn wiederholt damit wäscht und größtentheils von seinem Säureüberschuß befreit. Läßt man ihn nun mit Massikot kochen, bis der Siedepunkt unverrückt derselbe bleibt und bis aller Säureüberschuß gesättigt ist, destillirt ihn dann vorsichtig, so erhält man diesen Aether vollkommen rein und farblos.

Durch dieses Verfahren wird fast alle angewandte Säure in Aether umgewandelt und es findet sich beinahe gar nichts mehr davon in der Vorlage, wenn die letzte Destillation gehörig geleitet worden ist.

Der also bereitete Benzoeäther kocht bei 209° C. Seine Dichtigkeit ist 1,0539 bei 10° C. und seine Spannkraft ist sehr schwach.

Der Benzoeäther wird ferner auch unter andern sehr merkwürdigen Umständen erzeugt, welche Liebig und Wöh-

ler kennen lehrten. Wenn man nämlich Chlorbenzoyl und Alkohol zusammenbringt, so erhitzt sich das Gemenge allmählich, und nach einigen Minuten wird es so heiß, daß die Flüssigkeit zu sieden anfängt und dicke Dämpfe von Salzsäure entwickelt. Gießt man nach beendigter Reaction Wasser hinzu, so scheidet sich ein ölartiger Körper ab, der schwerer als Wasser ist und aromatisch riecht. Wäscht man diesen mit Wasser und behandelt ihn mit Chlorcalcium, so erhält man ihn ganz rein vom Wasser, Alkohol und Säure, die ihn verunreinigen. Dieser Körper ist nun Benzoeäther, der mit den auf gewöhnlichem Wege erhaltenen ganz identisch ist.

Der Benzoeäther besteht aus

36 At. Kohlenstoff	1377,4	oder	72,40
20 At. Wasserstoff	125,0		6,57
4 At. Sauerstoff	400,0		21,03
	1902,4		100,00

und diese Zusammensetzung läßt sich ausdrücken durch die Formel $C^{28} H^{10} O^3$, $C^8 H^8$, $H^2 O$.

Die Bildung dieses Körpers aus Chlorbenzoyl und Alkohol ist, wie man aus folgenden Formeln ersieht, sehr leicht erklärlich:

$C^{28} H^{10} O^2 Ch^2$ (Chlorbenzoyl) + $C^8 H^8 H^4 O^2$ (Alkohol) = $C^{28} H^{10} O^3$, $C^8 H^8$, H^2O (Benzoeäther), + $Ch^2 H^2$ (Salzsäure.)

Bernsteinäther. (Éther succinique).

Felix D'arcet, Erdmann u. Schw. Seidel. Journal, III, 212.

3243. Um diesen Aether zu erhalten, destillirt man ein Gemenge von 10 Th. Bernsteinsäure, 20 Th. Alkohol von 40° und 5 Th. konzentrirter Salzsäure und rekohobirt die in der Vorlage übergegangene Flüssigkeit vier bis fünfmal. Es bleibt zuletzt in der Retorte eine gelbliche Flüssigkeit von ölartiger Konsistenz, welche aus Alkohol, Wasser, Bernsteinsäure, Salzsäure und Bernsteinäther besteht. Man verdünnt dieselbe nun mit Wasser, wodurch sich der Aether in kleinen, gewöhnlich braunen Oeltropfen absetzt, die sich am Boden des Gefäßes ansammeln. Der also erhaltene Aether wird durch Dekantiren abgeschieden. In diesem Zustand ist er

sauer und enthält eine gewisse Menge Wasser und Alkohol aufgelöst. Man reinigt ihn, indem man ihn wiederholt mit kaltem Wasser wäscht, und dann in einem kurzhalsigen Kolben so lange kocht, bis sein Siedepunkt konstant geworden ist. Hierauf destillirt man ihn über ganz trocknes Massikot.

Der erhaltene Aether ist eine klare farblose Flüssigkeit, die sich ölig anfühlt und gewürzhaft, ähnlich dem Benzoeäther riecht. Er kocht bei 214° und destillirt ohne Rückstand über. Sein spez. Gewicht ist 1,036 bei 15° C. Auf Lackmus reagirt er nicht.

Behandelt man ihn mit Kali, so wird er in Bernsteinsäure, die sich mit jenem verbindet, und in regenerirten Alkohol zersetzt.

Er besteht aus

C^{19}	612,1	55,66
H^{14}	87,5	7,95
O^{8}	400,0	36,39
	1099,6	100,00

Diese Formel läßt sich leicht verwandeln in

$$C^{8} H^{8}, C^{8} H^{4} O^{3}, H^{2} O.$$

Der Bernsteinäther wird unter dem Einflusse des Sonnenlichts durch Chlor zersetzt, und es bilden sich dann Krystalle, die noch nicht untersucht worden sind.

Zitronenäther.

Syn. Zitronennaphtha. Aether citricus. Éther citrique.

Thenard, Mem d'areueil II, 12. — Pelouze, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3244. Der Zitronenäther ist noch sehr wenig gekannt, denn wie alle übrigen Säuren, welche im unzersetzten Zustand sich nicht verflüchtigen, bildet er nur sehr schwierig Aether.

Thenard erhielt, indem er ein Gemenge von Zitronensäure, Alkohol und Schwefelsäure so lange erhitzte, bis sich etwas Schwefeläther zu bilden anfing, in der Retorte ein gelbliches Liquidum, welches durch Wasser behandelt ein

geruchloses Oel absetzt, das bitter schmeckt, im Wasser nur etwas, im Alkohol aber sehr leicht löslich ist; er betrachtet dieses Oel als den Zitronenäther.

Pelouze giebt folgendes Verfahren zur Bereitung dieses Körpers an: man nimmt eine in der Wärme gesättigte wäßrige Auflösung von Zitronensäure, giebt Alkohol, Salzsäure und eine gewisse Menge Schwefeläther hinzu und gießt das Gemenge in einen Kolben oder in eine Retorte, und erhält es sechs bis acht Stunden lang in einer Temperatur von 50—60°. Man giebt dann Wasser zu diesem Gemenge, wodurch gewöhnlich ein mehr oder minder gefärbtes Oel sich absetzt, welches Zitronenäther ist; ich sage gewöhnlich, denn zuweilen bildet sich auch gar kein Aether. Die Aetherbildung findet nur sehr unregelmäßig statt und hängt von einer Vereinigung der Umstände ab, die bisher noch ganz unbekannt sind.

Der Zitronenäther kann nicht unverändert destillirt werden. Er ist übrigens nie genau untersucht worden.

Weinsteinäther.

Syn. Weinsteinnaphtha. Aether tartaricus. Éther tartrique.

Thenard, Mem. d'arcueil II, 13.

3245. Indem man den Weinsteinäther zu erhalten suchte, hat man sonderbare Produkte erhalten, welche aufs Neue untersucht werden sollten.

Man nimmt sieben Theile Alkohol sechs Theile Weinsteinsäure und zwei Theile konzentrirte Schwefelsäure und destillirt dieses Gemenge, bis sich etwas Schwefeläther bildet; man zieht hierauf das Feuer aus dem Ofen und läßt die Retorte abkühlen. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit syrupartig dick, und giebt man nun Aetzkali hinzu, so fällt viel doppeltweinsteinsaures Kali nieder. Thenard sättigt die Flüssigkeit genau, dampft sie ab und behandelt sie kalt mit ganz konzentrirtem Alkohol. Dunstet man diesen Alkohol ab, so erhält man eine braune Substanz, welche beim Erkalten Syrupkonsistenz annimmt.

Diese Substanz ist braun, schmeckt bitter, ist geruchlos, nicht sauer und im Wasser und Alkohol sehr auflöslich. Chlorcalcium fällt sie nicht, wohl aber das Chlorbarium. Calcinirt man sie, so entwickeln sich daraus dicke Dämpfe, welche stark nach Knoblauch riechen; zuletzt bleibt ein kohliger, nicht alkalischer Rückstand, der viel schwefelsaures Kali enthält. Destillirt man die Flüssigkeit mit Kali, so erhält man Alkohol und weinsteinsaures Kali.

Aus den Eigenschaften dieser Substanz ergiebt sich, daß sie nicht als Weinsteinäther betrachtet werden kann, wenigstens nicht als reiner Weinsteinäther. Diese Substanz scheint derjenigen ähnlich zu seyn, welche Mitscherlich neuerlich erhielt, als er Schwefelsäure und Benzoesäure vereinigte. Es ist wohl möglich, daß das von Thenard erhaltene Salz eigentlich nur ein Doppelsulphat von Weinsteinsäure und Kali war. Eine genaue Analyse davon wäre jedenfalls sehr wünschenswerth.

Früher schon beobachtete Trommsdorff die bemerkenswerthe Thatsache, daß, wenn man Weinsteinsäure in absoluten Alkohol auflöst, man durch Konzentration eine klebrige Flüssigkeit erhält, allein die Weinsteinsäure krystallisirt nicht. Sättigt man dieses Produkt durch Kreide, so setzt sich weinsteinsaurer Kalk ab, und in der Auflösung bleibt ein Salz, das Kalk, Weinsteinsäure und Alkohol enthält.

Es ist wahrscheinlich, das Trommsdorff auf diese Weise ein wahres Tartrovinat von Kalk bereitet hat, und daß eine ganz genaue Untersuchung dieses Salzes oder der gleichzeitig sich bildenden Produkte nicht allein Weinsteinäther, sondern auch andere interessante Verbindungen liefern dürfte.

Jedenfalls verdient in dieser Beziehung alles was das Verhalten des Alkohols zu der Weinsteinsäure, Aepfelsäure, Zitronensäure, Chinasäure, Milchsäure und andern nicht flüchtigen Säuren betrifft, näher untersucht zu werden

Wirkung des Chlorplatins auf Alkohol.

3246. Der Weingeist übt auf das Chlorplatin, so wie auf das Chloriridium eine äußerst merkwürdige Wirkung, die von Zeise zuerst beobachtet worden ist.

Bringt man konzentrirten Alkohol mit Chlorplatin zusammen, so löst sich dieses Salz auf. Dampft man die Auflösung ab, so entbindet sich unter andern Produkten Salzsäure und im Rückstande findet man ein Salz, welches einen Theil der Bestandtheile des Alkohols in Verbindung zurückhält. Dieses Salz dient zur Bereitung der sogenannten Aetherſalze von Zeise. Giebt man zu diesem Rückstand Salmiak, so erhält man anfangs einen Niederschlag, bestehend aus einer Verbindung von Salmiak mit einem Antheil von Chlorplatin, welches der Einwirkung des Alkohols sich entzogen hat. Gießt man einen Ueberschuß von Salmiak hinzu, so bildet dieser mit dem ätherhaltigen Chlorplatin ein Doppelsalz, welches man kryſtalliſiren lassen kann.

Man nimmt diese Kryſtalle aus der Mutterlauge, löst sie im Wasser auf und giebt zu der neuen Auflösung neutrales Platinchlorür. Es entsteht nun sogleich ein Niederschlag von Chlorplatin-Ammoniak, welches allen Salmiaküberschuß, der sich in der Flüſſigkeit befindet, mit niederreißt.

Man filtrirt die Flüſſigkeit, welche nur die Doppelverbindung von Chlorplatin, Salmiak und ölbildendem Gas oder ölbildendem Gas und Wasser enthält; denn noch ist man über die Zusammensetzung dieses Körpers nicht einig.

Man dampft diese Auflösung im luftleeren Raum über einer Schale mit Schwefelsäure ab, die man gegen das Ende der Operation durch eine andere Schale mit Aetzkali ersetzt. Der zur Trockne abgedunstete Rückstand zeigt sich als hellgelbe gummiähnliche Masse ohne kryſtalliniſches Ansehen, die dem Lichte ausgesetzt, anfänglich grünlich und zuletzt schwarz wird.

Unterwirft man diesen Körper der trocknen Destillation, so erhält man Salzsäure, Doppeltkohlenwasserstoff und metalliſches Platin, welches mit Kohle gemengt ist. Er ist im Wasser löslich, ohne zerfließlich zu seyn; auch im Alkohol ist er auflöslich und seine Auflösungen sind gelb gefärbt.

Er verbindet sich mit andern Chloriden und giebt kryſtalliniſche Doppelsalze. Zeise hat nur die Verbindungen unterſucht, welche durch Salmiak, Chlorkalium und Chlorna-

trium gebildet werden. Das mit dem letzten Körper erzeugte Salz krystallisirt nur sehr schwierig, während die beiden andern Salze dagegen sehr leicht krystallisiren.

Läßt man eine Aether-Chlorplatinauflösung ruhig stehen, so trübt sie sich allmählig und ein brauner Niederschlag bildet sich. Auch durch Kochen zersetzt sich dieses Salz.

Digerirt man es mit Magnesiahydrat, so bemächtigt sich diese Basis nach Zeise des in der Verbindung enthaltenen Chlors und Platinoxydul fällt nieder, das noch den im Salze vorhandenen Kohlenwasserstoff zurückhält. Schafft man den Magnesiaüberschuß vermittelst Salpetersäure weg, so kann man die neue Verbindung mit Wasser waschen und im luftleeren Raum trocknen. Das Wasser zersetzt sie nicht. Man kann diese merkwürdige Verbindung auch mit Aetzkali fällen, dann aber ist sie mit etwas Platin gemengt. Diese Verbindung von Platinoxyd mit einer Aethersubstanz detonirt gewaltsam, wenn sie gelinde erhitzt wird. Ebenso verhält sich das schwarze Pulver, welches niedergeschlagen wird, wenn man das ätherhaltige Chlorid mit metallischem Kupfer zusammenbringt.

Behandelt man die Auflösung dieses Chlorids mit Ammoniak, so fällt ein hellgelbes Pulver, das sich dem Lichte ausgesetzt schwärzt; im Wasser und Alkohol ist dasselbe leicht löslich. Zeise betrachtet diese Verbindung als ein Unterchlorid von Platinammoniak. Mischt man das ätherhaltige Chlorid mit Cyanqueckſilber, so bildet sich auch ein ätherhaltiges Cyanid. Dieses Salz ist weiß, und im frischgefällten Zustand ziemlich voluminös. Am Lichte schwärzt es sich.

Alle diese Eigenschaften sind sehr merkwürdig; diese neuen Substanzen bieten deshalb ein ganz besonderes Interesse dar und zu bedauern ist es nur, daß sie so schwierig rein darzustellen sind; man ist daher auch über ihre Zusammensetzung noch sehr in Ungewißheit. Es lassen sich hierüber dreierlei Ansichten aufstellen, wie wir z. B. am ätherhaltigen Platinsalz zeigen wollen. Man kann in demselben Doppeltkohlenwasserstoff, Aether oder Alkohol annehmen. Im ersten Fall würde es enthalten:

2 At. Platin	53,1
4 At. Chlor	19,1
1 At. Kalium	9,5
2 At. Chlor	10,6
8 At. Kohlenstoff	6,6
8 At. Wasserstoff	1,1
	100,0

Im zweiten Fall enthielte er:

2 At. Platin	51,9
4 At. Chlor	18,6
1 At. Chlorkalium	19,6
8 At. Kohlenstoff	6,4
10 At. Wasserstoff	1,3
1 At. Sauerstoff	2,2
	100,0

Im dritten Fall wäre er zusammengesetzt aus:

2 At. Platin	50,7
4 At. Chlor	18,2
1 At. Chlorkalium	19,1
8 At. Kohlenstoff	6,3
12 At. Wasserstoff	1,5
2 At. Sauerstoff	4,2
	100,0

Die Analyse von Zeise läßt durchaus unentschieden, welche von diesen drei Formeln den Vorzug verdient, weshalb man neue Untersuchungen über diesen Gegenstand anstellen muß. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

Platin	Chlorkalium	Kohlenstoff	Wasserstoff
51,3	20,3	7,1	1,5
51,2	19,7	6,9	1,6
50,4	„	6,8	1,2
50,2	„	6,5	1,0
52,5	„	5,7	1,4
„	„	„	1,0

Wenn es sich darum handelt, unter diesen drei Formeln zu wählen, die untereinander weniger differiren als die Analysen, so ist durchaus unnütz aus diesen Zahlen, die in Folge der angewendeten unreinen Stoffe oder wegen der unvollkommnen analytischen Methoden so sehr voneinander

verschieden sind, ein Mittel zu nehmen. Die Natur der fraglichen ätherhaltigen Salze scheint mir also bis jetzt ganz unbekannt zu seyn und kann nur durch neue Analysen genauer ermittelt werden.

3247—3249. Indem ich dieses lange Kapitel schließe, halte ich es für geeignet, die Hauptpunkte hier zusammen zu stellen, welche meines Erachtens von den Chemikern bald näher untersucht werden sollten.

1. Die Einwirkung des Kaliums auf Alkohol, Schwefeläther und die durch die Wasserstoffsäuren gebildeten Aether.

2. Die Wirkung des Kali's, so wie der Alkalien überhaupt auf den Alkohol und Schwefeläther.

3. Die Untersuchung der durch die Wasserstoffsäuren gebildeten Verbindungen, welche der Schwefelweinsäure und den schwefelweinsauren Salzen entsprechen.

4. Eine ähnliche Untersuchung in Betreff der Salpetersäure, Arsenikſäure und überhaupt der starken Mineralsäuren, welche entweder Aether bilden oder nicht bilden können.

5. Dieselbe Frage in Betreff der organischen Säuren.

6. Versuche zur Darstellung des Kohlenäthers (Kohlensäureäthers), um ihn mit dem eigentlichen Zucker vergleichen zu können. *)

---

*) Der Kohlensäureäther ist jüngst wirklich von Dr. Ettling dargestellt worden.

Läßt man nach seinen Versuchen Kalium oder Natrium auf wasserfreien Oxaläther einwirken, so erhält man eine rothe harzähnliche, im Alkohol, Aether und Wasser auflösliche Masse und neben dieser eine ätherische, sehr wenig flüchtige Flüssigkeit, den Kohlensäureäther. Zugleich entwickelt sich Kohlenoxydgas, welchem Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoff beigemengt ist. Der Aether scheidet sich ab, wenn man die syrupartige Masse, welche durch die Einwirkung des Kaliums auf den Oxaläther entsteht, mit Wasser vermischt. Im gereinigten Zustande ist er farblos, leichtflüssig, siedet bei 125—126° C., besitzt bei 290° C. ein spez. Gew. von 0,975, brennt schwierig mit blauer Flamme, schmeckt brennend, gewürzhaft und erfrischend, dem Oxaläther entfernt ähnlich. Mit einer weingeistigen Kali-

7. Wiederholte Untersuchung des schweren Weinöls und des leichten Weinöls, so wie der Krystalle, welche Letzteres liefert.

8. Nähere Prüfung der Reaction des Ammoniaks auf das schwere Weinöl.

---

auflösung erwärmt, trübt sich das Gemisch und es setzt sich ein weißer voluminöser Niederschlag ab, welcher bei Zusatz von Wasser sich zu öligen Tropfen vereinigt. Setzt man dann eine Säure zu, so entsteht ein starkes Aufbrausen von Kohlensäure. In der neutralisirten Flüssigkeit ist weder Kleesäure noch Ameisensäure zu entdecken.

Die Analyse gab $C^{10} H^{10} O^3 = 1$ At. Aether ($C^8 H^{10} O$) + 1 At. Kohlensäure ($C^2 O^2$).

Das spez. Gewicht des Dampfes, nach Dumas's Methode bestimmt, fand sich zu 4.243. Das spezif. Gewicht einer Verbindung von 1 At. Kohlensäure mit 1 At. Aetherdampf zu einem Volumen condensirt, müßte 4,104 seyn, was nahe genug mit dem gefundenen Resultate übereinstimmt. —

Am Schlusse dieses Kapitels mögen noch einige andere Thatsachen erwähnt werden, die sich als Resultate der neusten Forschungen im Gebiete der organischen Chemie ergeben haben, und welche die Uebersetzer nicht unerwähnt lassen dürfen, weil jetzt Alles, was auf diesen Theil der Chemie Beziehung hat, von höchstem Interesse ist.

Aetherisches Oel des Weins.

Liebig und Pelouze waren so glücklich, das schon seit längerer Zeit im Wein vermutheten, (s. J. C. Leuchs Handb. für Fabrikanten ꝛc. VI, 272.) und demselben den eigenthümlichen Geruch ertheilenden Prinzip zu entdecken und gesondert darzustellen. Es ist dieser Stoff ein ätherisches Oel, ganz ähnlich den übrigen ätherischen Oelen; sein Geruch ist, je nach seiner Dichtigkeit genau der eines alten Weins; seinen chemischen Eigenschaften nach gehört er jedoch nicht zu der Klasse der ätherischen Oele. In Bezug auf seine Zusammensetzung wirft dieses Produkt ein neues Licht auf die organische Chemie, denn es ist das erste wohl erwiesene Beispiel von der Existenz eines wirklichen Aethers, der beim Gährungsprozesse und ohne Beihilfe des Che-

9. Versuche zur Darstellung des schwefelichen Aethers (éther sulfureux) des eigentlichen Salpeteräthers (éther nitrique) und des Hydrofluoräthers ꝛc.

10. Erzeugung der Verbindungen des Schwefels und des Phosphors, welche dem Oel der holländischen Chemiker entsprechen würden.

---

mikers gebildet wird. Dieser Aether besteht aus 1 At. Schwefeläther und einem Atom einer neuen Säure, welche die Entdecker Oenanthsäure nennen, und die aus $C^{28} H^{26} O^2$ zusammengesetzt ist. Die Säure hat das Ansehen eines fetten Oels und krystallisirt bei 3°, sie enthält im freien Zustand 1 At. Wasser, das sie aber bei der Destillation verliert. Bringt man sie mit Schwefeläther zusammen, so kann man das ätherische Oel leicht wieder daraus darstellen. — Erdmann und Schw. Seidel J. IX, 171.

Bestättigung der schon früher vermutheten Analogie der Fette und der Aether.

Liebig und Pelouze bereiteten aufs sorgfältigste vollkommen reines Stearin, um es der Analyse zu unterwerfen.

Die Zusammensetzung desselben bestätigte die früher schon von Chevreul über die Analogie der Fette mit den Aethern ausgesprochene Ansicht. Das Stearin ist der Glycerinschwefelsäure analog; es enthält 1 At wasserfreies stearinsaures Glycerin, und 1 At. wasserhaltige Stearinsäure, d. h. sie hat die Zumensetzung der Weinsäure. (Erdmann und Schweigg. Seidel J. IX, 173.

Schleimäther.

Malagutti hat einen Schleimäther aus Kohlensäure und Alkohol und ein schleimsaures Monohydrat des Methylens mittelst derselben Säure und Holzgeist dargestellt. A. a. O. S. 174.

A. u. E.

Kapitel IX.

Wirkung des Chlors, Broms und Jods auf den Alkohol. — Chloroform, Bromoform, Jodoform; Chloral und Bromal. — Oelige Produkte gebildet durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol und Aether.

3250. Durch die Wirkung des Chlors, Broms oder Jods auf den Alkohol können zweierlei Arten von Produkten erzeugt werden, welche wir hier näher betrachten wollen, obschon sie offenbar aus der Reihe der Kohlenwasserstoffe hervorgehen.

Wirkt Chlor oder Brom unmittelbar auf reinen Alkohol ein, so erhält man die unter dem Namen Chloral und Bromal bekannten Körper. Noch kennt man das Jodal nicht und eben so wenig ein Sulfal, Phosphal und andere ähnliche Verbindungen, deren Erzeugung höchst interessant seyn würde.

Das Chloral bildet sich ganz nach den Substitutionsregeln, welche oben bereits aufgestellt worden sind. Es wird durch Kohlenoxyd und einen andern Körper repräsentirt, welchen wir Chloroform genannt haben. Dasselbe Verhältniß findet bei dem Bromal statt, das durch Kohlenoxyd und Bromoform repräsentirt wird.

Das Chloroform kann dargestellt werden, nicht sowohl durch unmittelbare Einwirkung des Chlors auf Alkohol, sondern indem man beide Körper unter gleichzeitiger Vermittlung einer Basis in Kontakt miteinander bringt, oder indem man etwa auch dieselbe auf das Chloral wirken läßt. Seine Zusammensetzung ist ganz dieselbe, wie die der wasserfreien Ameisensäure, angenommen daß der Sauerstoff dieser Säure

durch Chlor ersetzt ist. Es existiren zwei andere ähnliche Verbindungen: das Bromoform und Jodoform. Man wird sicherlich auch das Sulphoform, das Phosphoform und andere ähnliche Produkte noch auffinden. Die drei schon bekannten Körper, welche zu dieser Gruppe gehören, schmecken süß und verwandeln sich unter dem Einflusse der hydratischen Alkalien in ameisensaure Salze und Chloride, Bromide oder Jodide.

Chloroform. (Chloroforme).

Soubeiran, Ann. de Ch. et Ph. XVIII, 131. — Liebig, Pogg. Ann. XXII, 444. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 113. u. Pogg. XXIV, 252.

3251. In der neusten Zeit haben Soubeiran und Liebig fast zu gleicher Zeit eine sehr merkwürdige ätherartige Verbindung entdeckt, welche sich leicht erzeugt, wenn man Alkohol mit im Wasser aufgelösten Chlorkalk destillirt.

Das Chloroform ist eine sehr dichte, klare und helle Flüssigkeit. Sein Geruch und seine übrigen Eigenschaften erinnern an das Oel der holländischen Chemiker, allein es ist schwerer und sein Siedepunkt minder hoch. Bei 18° C wiegt es 1,480; und bei 60,8° kocht es. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist gleich 4,2.

Das Chloroform ist nicht entzündlich, hält man aber in eine Alkoholflamme ein damit befeuchtetes Glasstäbchen, so wird die Flamme gelb und rauchig. Das Oel des ölbildenden Gases entzündet sich dagegen unter gleichen Umständen leicht und brennt mit großer leuchtender Flamme, deren unterer Rand stets grün gefärbt ist.

Läßt man Chloroformdämpfe über rothglühendes Eisen oder Kupfer streichen, so zersetzt es sich ganz. Nach Liebig erhält man dabei ein Chlormetall mit Kohle bedeckt, aber kein entzündliches Gas, was sich aber schwer erklären läßt. Leitet man die Dämpfe dieses Körpers durch eine dunkelrothglühende Glasröhre, so erhält man eine sehr kleine Menge Gas, von dem ein Theil durch Wasser absorbirt wird, der andere aber sich entzündet und mit grüner Flamme brennt. Die innere Fläche der Röhre wird schwarz und bedeckt sich mit vielen weißen fadenähnlichen Krystallen, welche dem Ge-

ruche nach dem festen Chlorkohlenstoff Faraday's sehr ähnlich sind.

Es wird durch Kalk in der Rothglühhitze zersetzt, man erhält dabei aber keine Spur eines brennbaren Gases. Bei höheren Hitzgraden erhält man Kohlenoxydgas, dessen Bildung sich aus der Reaction des Kohlenabsatzes auf den erzeugten kohlensauren Kalk erklärt.

Das Chloroform wird durch Kalium nicht zersetzt. Auch kann man es über dieses Metall destilliren, ohne daß es die geringste Veränderung erleidet. Indessen bemerkt man, daß das Kalium sich anfangs bei der Operation mit einigen Wasserstoffblasen bedeckt, welche sich zu vermehren scheinen, wenn man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt. Wird das Kalium in Chloroform erhitzt, so entzündet es sich mit Explosion. Es bildet sich Chlorkalium und Kohle, die sich absetzt.

Durch die hydratischen oder aufgelösten Alkalien wird es nicht leicht zersetzt; weiter unten werden wir sehen, daß es sich mit Hilfe dieser Körper bei der Zersetzung des Chlorals bildet. Allein bei lange fortgesetztem Kochen verwandelt sich das Chloroform endlich in Chlormetall und in ameisensaures Salz, indem das Wasser oder die Basis zersetzt wird.

Der Alkohol und Aether lösen es leicht auf, das Wasser aber fällt es aus seinen Auflösungen. Es löst Phosphor, Schwefel und Jod auf, welche Körper aber durchaus nicht zersetzend darauf einwirken.

Man erhält diese neue Verbindung, indem man ein Gemenge von Chloral, eine Substanz die weiter unten beschrieben werden wird, mit Kalkmilch, Kali oder Barytwasser destillirt. Man sammelt dann in der Vorlage ein sehr schweres, klares und durchsichtiges Liquidum, welches man wiederholt mit reinem Wasser schüttelt und dann, nachdem man das meiste Wasser mit einer Pipette wieder weggenommen hat, zu dem Reste das sechs bis achtfache Volum konzentrirte Schwefelsäure giebt. Man schüttelt dann wieder stark damit, läßt die Flüssigkeit ruhig stehen und dekantirt das auf der Säure schwimmende Chloroform. Hierauf destillirt man es im Was-

serbad mit Baryt aus einem ganz trocknen Apparat und erhält so das reine wasserfreie Chloroform.

Man kann sich diesen Körper leicht und in großer Menge verschaffen, indem man sehr mit Wasser verdünnten Alkohol mit Chlorkalk destillirt. Auf 1 Pfund chlorigsauren Kalk und 3 Pfund Wasser nimmt man 2—3 Unzen Weingeist. Da beim Destilliren die Masse sich stark aufbläht, so muß man eine ziemlich große Retorte nehmen. Man erhält dann gerade so viel Chloroform als man Alkohol angewendet hat.

Dieser Körper läßt sich auch und zwar in noch größerer Menge gewinnen, wenn man das Aceton unter gleichen Umständen mit Chlorkalk behandelt.

Die Analyse liefert für die Zusammensetzung des Chloroforms folgende Formel:

C^4	153,04	10,24
H^2	12,50	0,83
Ch^6	1327,96	88,93
	1493,50	100,00

Diese Resultate stimmen ganz mit der Dichtigkeit des Chloroformdampfes überein, denn man hat

4 Vol. Kohlenstoff	=	1,6864
2 Vol. Wasserstoff	=	0,1376
6 Vol. Chlor . . .	=	14,6300
		16,440
		$\frac{16,440}{4} = 4,113$

Bromoform. (Bromoforme).

J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 113.

3252. Man erhält mit Brom sehr leicht eine dem Chloroform ähnliche Verbindung, wenn man zuvor bereiteten Bromkalk mit Alkohol oder Aceton behandelt, gerade wie man bei Chlorkalk verfährt. Die Erscheinungen sind dieselben und man erhält auch eine schwere ölige Flüssigkeit. Schüttelt man diese mit Schwefelsäure, so setzt sie sich daraus bei ruhigem Stehen auf dem Boden des Gefäßes ab, da sie schwerer als konzentrirte Schwefelsäure ist. Man zieht sie hierauf mit einer Pipette ab und rektifizirt sie durch

Destillation. Bringt man sie mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung, so entläßt sie Wasser oder Alkohol, welche sie gewöhnlich noch gebunden hält. Das geschmolzene Chlorcalcium schwimmt auf derselben, da sie schwerer als dieses ist. Man schüttelt daher von Zeit zu Zeit, um die Berührung mit demselben zu verlängern.

Da das Bromoform minder flüchtig als das Chloroform ist, so läßt es sich leichter durch Kochen mit Aetzkalilösung in Bromkalium und in ameisensaures Kali verwandeln.

Das Chloroform enthält.

C^6	= 153,04	—	4,93
H^2	= 12,50	—	0,40
Br^5	= 2934,90	—	94,67
	3100,44		100,00

Jodoform. (Jodoforme).

Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XX, 163. XXII, 172, u. 222. XXVIII, 56. — J. Dumas, ebendas. LVI, 113. u. Ann. der Pharmaz. XVI, 164.

3255. Es giebt noch eine dritte, den beiden vorigen ähnliche Verbindung, welche Serullas schon früher erhalten hatte, indem er Jod auf gleiche Weise, wie oben bei Brom und Chlor erwähnt worden, behandelte.

Das Jodoform ist starr; es krystallisirt in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen von schwefelgelber Farbe. Es fühlt sich weich an und ist zerreiblich. Sein Geruch ist dem des Safrans ähnlich, Geschmack besitzt es für sich nicht, aber die weingeistige Lösung schmeckt süß. Schon bei geringer Wärme, die noch nicht zur Verkohlung des Papiers hinreicht, zersetzt es sich in Jod, Jodwasserstoffsäure und Kohle. Im Wasser ist es wenig löslich, dagegen löst es sich leicht im Alkohol auf, woraus es durch Wasser wieder gefällt wird.

Man erhält dieses Produkt, wenn man eine alkoholische Kali- oder Natronauflösung in eine Auflösung von Jod in Alkohol gießt, bis diese ganz entfärbt ist. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Trockne ab und wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser, welches alles Jodkalium und Natrium

fortnimmt und das Jodoform rein zurückläßt. Löst man dieses in kochendem Alkohol auf, so krystallisirt es beim Erkalten.

Wird das Jodoform mit einer Kaliauflösung erhitzt, so schmilzt es und scheint während des Kochens sich theilweise zu verflüchtigen. Die Flüssigkeit enthält viel Jodkalium und ameisensaures Kali.

Erhitzt man das Jodoform in einer krumm gebogenen Glasglocke, die zur Hälfte mit trocknem und reinem Stickstoff gefüllt ist, mit etwas Kalium, so schmilzt dieses, erglüht und bewirkt eine gewaltsame Explosion.

Die Resultate der Analyse geben die folgende Formel:

C^4	=	153,04	oder 3,12
H^2	=	12,50	0,26
J^6	=	4738,50	96,62
		4904,04	100,00

Chloral. (Chloral).

Liebig, Ann. de Ch. et Ph. IL, 146. und Poggend. Ann. XXIII, 444. u. XXIV, 252. J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 113. u. Ann. der Pharm. XVI, 164.

3254. Chloral nennt Liebig ein Produkt, welches durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol entsteht und dessen Name so gewählt wurde, um an beide Stoffe zugleich zu erinnern.

Diese Verbindung ist eine klare und farblose Flüssigkeit, die sich fettig anfühlt und auf Papier gleich fetten Oelen, Flecken erzeugt; allein diese Flecken verschwinden in kurzer Zeit wieder.

Seine Dichtigkeit bei 18° ist 1,502. Bei 94° C. siedet es und destillirt unverändert über. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist ungefähr 5,0.

Das Chloral hat einen durchdringenden Geruch und reizt zu Thränen. Sein Geschmack ist ganz indifferent oder etwas fettig. Im wasserfreien Zustand ist es sehr ätzend, besonders wenn die Haut den siedenheißen Dämpfen ausgesetzt ist. Im Wasser löst es sich reichlich und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, auf. Läßt man einige Tropfen dieses Körpers in Wasser fallen, so fällt er sogleich zu Bo-

den gleich einem schweren Oel; allein bei mäßiger Erhitzung lösen sich diese Tropfen sogleich auf. Die Auflösung des Chlorals im Wasser schmeckt fast gar nicht, allein der charakteristische Geruch ist sogleich erkennbar, wenn man die Auflösung erhitzt. Die Flüssigkeit reagirt nicht sauer und wird nicht durch salpetersaures Silber gefällt. Kocht man die konzentrirte Auflösung des Chlorals in Wasser mit rothem Queckſilberoxyd, so bemerkt man keine Veränderung.

Bringt man, statt das Chloral mit Wasser gelinde zu erhitzen, einige Tropfen des Letzteren hinzu, so verbindet es sich durch Schütteln unter Wärmeentbindung damit. Einige Augenblicke nachher erstarrt diese Verbindung zu einer weißen krystallinischen Masse. Gießt man einige Tropfen Chloral in eine trockne Flasche, so bedecken sich die Wände des Gefäßes bald mit vielen sternförmig gruppirten Krystallen, welche sich in allen Richtungen kreuzen. Zu dem Entzweck muß die Luft etwas feucht seyn, denn wenn das Gefäß und die Luft vollkommen trocken sind, so erzeugt sich nichts.

Werden diese Krystalle mit Wasser in Berührung gebracht, so lösen sie sich mit Hilfe der Wärme ohne Rückstand auf. Diese Auflösung enthält Chloral, welche nicht im Geringsten durch diese Krystallisation verändert worden.

Ist das Chloral nicht vollkommen rein und enthält es etwas Wasser, so wird es nach einigen Tagen trüb und setzt einen weißen Körper ab, den wir unlösliches Chloral nennen. Dieser bildet sich leichter, wenn man das Chloral über käufliche Schwefelsäure bringt und sich selbst überläßt.

Das Chloral löst das Jod, Brom, den Phosphor und den Schwefel auf und zwar besonders unter Mitwirkung der Wärme. Das Jod ertheilt ihm eine sehr gesättigte Purpurfarbe.

Die wasserfreien Metalloxyde wirken nicht auf das Chloral. Man kann es über Kupferoxyd, Magnesia oder Queckſilber destilliren, ohne daß es die mindeste Veränderung erleidet. Es verhält sich ebenso gegen Kalk, Baryt und wasserfreien Strontian. Destillirt man aber das Chloral mit den letzteren Oxyden, so muß ein Ueberschuß von demselben vorhanden seyn; denn erhitzt man jene mit Chloraldampf nur

bis zum Siedepunkt des Waſſers, ſo zerſetzen dieſe Oxyde das Chloral ſogleich.

Läßt man Chloraldämpfe über erhitzten waſſerfreien Kalk oder Baryt ſtreichen, ſo erglühen dieſe Baſen. Es entbindet ſich Kohlenoxyd und ein mit leichter Kohle innig gemengtes Chlormetall bildet ſich. Sehr oft ereignet es ſich, daß, während man das Chloral über Baryt oder Kalk rectifizirt, in dem Augenblick, wo die Flüſſigkeit den Rückſtand nicht mehr bedeckt, die ganze Maſſe ſich bis zum Rothglühen erhitzt und lange in dieſem glühenden Zuſtand beharrt. Man erhält dann als Rückſtand viel Chlorbarium oder Chlorcalcium gemengt mit einer braunen Subſtanz. Bei der Deſtillation geht ein gefärbtes Oel über, welches nichts anderes als Chloral iſt.

Streicht Chloraldampf über rothglühendes Eiſen oder Kupfer hin, ſo werden dieſe in Chlormetalle verwandelt. Man findet ſie bedeckt mit einer Schicht einer glänzenden poröſen Kohle.

Obgleich die alkaliſchen Baſen im waſſerfreien Zuſtand das Chloral nur mit Hilfe der Wärme zerſetzen und zwar erſt dann, wenn ſie auf ſeinen Dampf einwirken, ſo reagiren ſie doch bei Mitanweſenheit des Waſſers ganz anders.

Dieſe alkaliſchen Baſen zerſetzen entweder als Hydrate oder als Auflöſungen das Chloral äußerſt leicht unter Wärmeentbindung. Bei dieſer Zerſetzung bemerkt man weder eine Farbenveränderung, noch eine Gasentbindung. Es bildet ſich Chloroform, das ſich abſcheidet, ein ameiſenſaures Salz, das ſich auflöſt, und zugleich etwas Chlormetall, das von der Zerſetzung einer Portion von Chloroform herrührt.

Die Salpeterſäure ſcheint ſelbſt in der Wärme nicht auf daſſelbe zu wirken. Man kann es im Chlorgas kochen laſſen, oder es in einer mit Chlor gefüllten Flaſche dem Sonnenlichte ausſetzen, ohne daß es ſich verändert. Es färbt ſich nur gelb, ſobald es mit dieſem Gaſe in Berührung kommt, indem es etwas von demſelben abſorbirt.

3255. Am ſicherſten erhält man das reine Chloral, wenn man trocknes Chlor auf abſoluten Alkohol einwirken läßt. Man begreift leicht, welche Vorſicht man hiebei an-

wenden muß, wenn ich sage, daß man, um ein halbes Kilogramm Alkohol zu behandeln, wenigstens zwölfhundert Liter Chlor anwenden muß, und daß dabei ungefähr fünfzehnhundert Liter gasförmige Salzsäure gebildet werden.

Man stellt das Chlor mittelst Manganüberoxyd, Kochsalz und Schwefelsäure dar, und nimmt dazu einen Ballon, der 15—20 Liter faßt, damit er die zur Erzeugung der ganzen Chlormasse erforderlichen Stoffe auf einmal aufnehmen kann, so daß man nach und nach nur so viel Schwefelsäure zuzusetzen braucht, als zur Chlorentwicklung nöthig ist.

Das Chlorgas wird zuerst durch eine leere Woulf'sche Flasche geleitet, worin es sich abkühlt und einen Theil seiner Feuchtigkeit absetzt. Es geht dann in eine zweite Flasche über, welche Chlorcalcium enthält und endlich in eine dritte leere und trockne Flasche, welche bestimmt ist den Alkohol aufzunehmen, wenn während der Dauer des Experiments ganz unvermuthet eine Absorbtion statt finden sollte.

Das Chlor gelangt zuletzt in einen Ballon, der den Alkohol enthält, und entbindet sich am Boden desselben; in diesem Ballon ist eine Röhre angebracht, welche die salzsauren Dämpfe in eine gut ziehende Esse leitet.

Man sorgt nun für die rasche Entwicklung des Chlors, welches anfangs gänzlich in Salzsäure verwandelt wird. Sobald diese Umwandlung langsamer vor sich geht, färbt sich der Alkohol gelb. Man legt dann einige Kohlen unter den Ballon, wodurch die Farbe bald wieder verschwindet. Von diesem Augenblicke an muß man den Alkohol lauwarm erhalten und die Temperatur allmählig steigern, indem ein rascher Chlorgasstrom so lange durchgetrieben wird, bis die beinahe kochende Flüssigkeit nicht mehr auf das durchströmende Chlor reagirt.

In zwölf Stunden kann man zweihundert Grammen Alkohol in Chloral verwandeln; operirt man dagegen mit 500—600 Grammen, so braucht man wenigstens zwei oder drei Tage dazu.

Die im Ballon zurückbleibende Flüssigkeit wird nun mit dem zwei oder dreifachen Volum konzentrirter Schwefelsäure gemengt; das Gemenge hierauf in eine Retorte gebracht und

unmittelbar einer gelinden Destillation unterworfen. Sobald das Feuer einzuwirken beginnt, sammelt sich das Chloral auf der Oberfläche der Säure als ein klares und leicht flüssiges Oel, welches sich schnell verflüchtigt. Ehe noch die ölige Schicht gänzlich verschwunden ist, unterbricht man die Operation.

Das erhaltene flüchtige Produkt wird mit einem Thermometer in einen Ballon gebracht. Man läßt es darin kochen, bis sein Siedepunkt auf 94—95° gestiegen ist. Anfangs ist er niedriger, aber bald steigt er bis auf diesen Punkt und bleibt unveränderlich feststehen. Die rückständige Flüssigkeit muß mit konzentrirter Schwefelsäure noch einmal destillirt und dann aufs Neue gekocht werden.

Endlich bringt man das Produkt in eine Retorte, in die man etwas frisch ausgeglühten gelöschten Kalk thut. Man destillirt hierauf im Wasserbad, welchem etwas Kochsalz zugegeben worden, und erhält so reines oder wenigstens fast reines Chloral.

Bei der Reinigung des Chlorals wendet man die Schwefelsäure zur Abscheidung des Alkohols an, welcher der Einwirkung des Chlors entgangen seyn könnte; sie hält diesen Alkohol zurück oder verwandelt ihn in Schwefeläther. Zugleich bemächtigt sie sich auch des im rohen Chloral enthaltenen Wassers. Durch nachheriges Kochen des, mit Schwefelsäure bereits behandelten, Chlorals scheidet man die Salzsäure oder den Schwefeläther oder selbst den etwa noch zurückgebliebenen Alkohol. Endlich wird durch die Rektifikation über Aetzkalk noch die zurückgebliebene Salzsäure weggeschafft, und das Chloralhydrat bleibt, vorausgesetzt, daß die angewandte Temperatur mäßig war, in der Retorte zurück, denn sein Siedepunkt ist höher als der des wasserfreien Chlorals.

Man darf den Kalk nicht im Ueberschuß anwenden, wie wir bereits oben gesehen haben. Sobald nämlich die Substanz beinahe ganz verflüchtigt ist, und der Kalk in Berührung mit dem Chloraldampf kommt, so zeigt sich eine äußerst lebhafte Reaction. Der Kalk wird glühend und alles Chloral wird zerstört und in ein gelbliches Oel verwandelt,

das sich verflüchtigt. Es entsteht Chlorcalcium und eine braune Substanz, welche mit diesem in der Retorte zurückbleibt.

Hat man wasserfreies Chloral, so darf man es nur dem Volum nach mit gleichviel Wasser mischen, um wasserhaltiges Chloral daraus darzustellen. Es löst sich unter Wärmeentwicklung auf, und die im luftleeren Raum oder sogar an offner Luft abgedampfte Flüssigkeit liefert schön krystallisirtes Chloralhydrat.

3256. Die verschiedenen Resultate meiner Analysen geben für das wasserfreie Chloral die Formel $C^8 H^2 Ch^6 O^2$, welcher die folgenden Zahlenverhältnisse entsprechen:

C^8	306,08	16,6
H^2	12,50	0,7
Ch^6	1327,92	71,9
O^2	200,00	10,8
	1846,50	100,0

Berechnet man nach dieser Formel das spez. Gewicht des Chloraldampfes, so erhält man die Zahlen:

C^8	3,3744
H^2	0,1376
Ch^6	2,2052
O^2	14,5296
	20,2468

$$\frac{20,2468}{4} = 5,061$$

Wir haben bereits gesehen, daß das Chloral in Berührung mit einer Basis, wie Kali, Natron, Baryt ꝛc. und selbst mit liquidem Ammoniak sich unter gleichzeitiger Einwirkung des Wassers in Chloroform und Ameisensäure verwandelt. Seine Formel erklärt diese Reaction ganz genügend. Das Chloral wird nämlich durch gleiche Volume Chloroform und Kohlenoxyd repräsentirt, und es ist bekannt, daß Ameisensäure sich bilden kann, wenn das Kohlenoxyd sich mit Wasser verbindet.

Die Reaction des Chlorals würde in ähnlichen Fällen sich darstellen lassen durch die Formel

$$C^8 O^2 H^2 Ch^6 + H^2 O = C^4 H^2 O^3 + C^4 H^2 Ch^6$$

Da aber das Chloroform selbst, wenn eine kochende Alkalilösung darauf einwirkt, Chlormetall und ein ameisensaures Salz geben kann, so begreift man wohl, daß ein Antheil dieses Körpers genau auf diese Weise zersetzt werden kann, und zwar um so viel eher, da er im Entstehungsmomente der Einwirkung der Basis ausgesetzt ist. Daher rührt dann auch ein neues Quantum des ameisensauren Salzes und eine gewisse Menge Chlormetall.

3257. Chloralhydrat. Es wurde bereits oben erwähnt, daß das Chloral unter Wärmeentbindung sich auflöst, und daß die Auflösung im luftleeren Raum zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrt. Man erhält dasselbe Resultat durch freiwilliges Verdunsten an der Luft. Das Chloral krystallisirt dann regelmäßiger und zeigt rhomboidale Formen. Man darf übrigens dieses Produkt nicht zu lange der Luft ausgesetzt lassen, denn es verflüchtigt sich wie der gewöhnliche Kampfer.

Die Analysen geben für die Zusammensetzung des Chloralhydrats die sehr einfache Formel $C^8 H^2 Ch^6 O^2 + H^4 O^2$, in der man jedes Volum Chloral mit einem Volum Wasserdampf verbunden annimmt.

Aus dieser Zusammensetzung ersieht man, daß das Chloralhydrat durch Salzsäure und Kohlenoxyd sich repräsentiren läßt, allein nichts deutet an, daß die Elemente gerade auf diese Weise verbunden sind, sondern es beweist vielmehr alles, daß es eine einfache Verbindung aus Chloral und Wasser ist.

Die Dichtigkeit seines Dampfes hat man gleich 2,76 gefunden. Nimmt man nun die Dichtigkeit des wasserhaltigen Chlorals und die des Wasserdampfes von je gleichen Volumen, so findet man:

1 Vol. Chloral	5,061
1 Vol. Wasserdampf . .	0,620
	5,681

$$\frac{5,681}{2} = 2,840$$

Es ist demnach das wasserhaltige Chloral aus einem Volum wasserfreiem Chloral und aus einem Volum Wasser-

dampf zusammengesetzt, und zwar ohne daß Verdichtung dabei statt findet.

3258. **Unlösliches Chloral.** So nennt Liebig eine eigenthümliche Substanz, welche sich bildet, wenn man konzentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf das Chloral einwirken läßt. Man erhält es, wenn man in eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel reines Chloral mit dem 5 bis 6fachen Volum käuflicher Schwefelsäure bringt, und die wohl verschlossene Flasche vier und zwanzig Stunden ruhig stehen läßt. Nach Verlauf dieser Zeit ist das Chloral in eine weiße, trübe, ziemlich feste Substanz verwandelt. Nach einigen Tagen zerrührt man das Ganze mit Wasser, wobei man die Masse fein zerreiben muß, um das Auswaschen zu erleichtern. Man giebt hierauf alles auf ein Filter, welches man mit kochendem Wasser aussüßt, so lange die Flüssigkeit noch sauer durchläuft. Das weiße, auf dem Filter bleibende Pulver wird getrocknet und besitzt dann einen schwachen eigenthümlichen Aethergeruch.

Dieses Produkt bietet einige besondere Eigenschaften dar. Es ist fast ganz unlöslich im Wasser, selbst in der Siedhitze desselben; ebenso wenig wird es vom Alkohol und Aether aufgelöst. Mit konzentrirter Schwefelsäure verhält es sich wie das Chloral selbst, indem es eine farblose Flüssigkeit liefert, die alle Eigenschaften desselben besitzt. Nach einigen Tagen erhält nach Liebig die Flüssigkeit wieder das Ansehen des bereits erwähnten Körpers, und wird fest und unlöslich. Bei dieser Destillation scheint jedoch ein kleiner Theil sich zu zersetzen, denn die Säure schwärzt sich, und das Destillationsprodukt enthält Salzsäure. Erhitzt man den weißen Körper in einer Retorte im Oelbad bis zu 150 oder 200°, so sublimirt er ohne zu schmelzen, allein das verflüchtigte Produkt ist nichts destoweniger liquid und krystallisirt wie das wasserhaltige Chloral.

Das unlösliche Chloral enthält

Kohlenstoff . .	17,75
Wasserstoff . .	1,10
Chlor	67,74
Sauerstoff . .	13,41
	100,00

Diese Zahlen geben die Formel

C^{24}	918,2	17,62
H^8	50,0	0,96
Ch^{16}	3541,1	67,98
O^7	700,0	13,44
	5209,3	100,00

Vergleicht man diese Formel mit der des Chlorals, so sieht man, daß sie durch drei Atome Chloral repräsentirt wird, welche zwei Atome Chlor verloren und zwei Atome Wasser aufgenommen haben. Es reicht dieß zwar zur Erklärung der Bildung dieses Körpers hin, allein ganz genügenden Aufschluß giebt es über diesen Punkt doch nicht, namentlich bleibt die innere Natur dieses Körpers noch immer räthselhaft.

3259. Blicken wir auf die sämmtlichen oben erwähnten Thatsachen hin, so zeigt sich, daß es leicht ist, nicht allein alle hier berührten Reactionen daraus zu erklären, sondern daß man dadurch auch noch von andern, welche dem ersten Anscheine nach diesen gerade nicht nahe stehen, sich eine richtige Vorstellung machen kann.

Läßt man Chlor auf Alkohol einwirken und zwar so lange, als nur irgend eine Reaction sichtbar ist, so bemerkt man, daß der Alkohol seinen Kohlenstoff so wie seinen Sauerstoff unverändert behält, und daß er zehn Atome Wasserstoff von zwölfen verliert, indem er 6 Atome Chlor aufnimmt. Zu dieser Reaction werden erfordert:

4 Vol. Alkohol = { 4 Vol. Kohlenwasserstoff = $C^8 H^8$; 4 Vol. Wasserdampf . = $H^4 O^2$

16 Vol. Chlor

und liefert dagegen

20 Vol. Chlorwasserstoffsäure = $Ch^{10} H^{10}$

4 Vol. Chloral . . . . = $C^8 O^2 H^2 Ch^6$

Es giebt also jedes Volum Alkohol ein Volum Chloral. Außerdem sieht man, daß die dem Alkohol entzogenen zehn Volume Wasserstoff nur allein für die sechs Volume Chlor verwendet werden. Nun aber weiß ich aus Versuchen und Analysen, die ich in Beziehung auf die Einwirkung des Chlors auf das Terpentinöl anstellte, das jedes entzogene Volum

Wasserstoff durch ein gleiches Volum Chlor ersetzt wird, eine Erscheinung, welche ich schon ganz allgemein unter dem Titel der Substitutionstheorie (2957.) betrachtet habe. Ich mußte demgemäß erwarten, daß zehn Volume Wasserstoff, welche dem Alkohol entzogen werden, durch zehn Volume Chlor in demselben wieder ersetzt würden, was aber in der That nicht statt findet.

Die Ursache dieses Unterschieds ist leicht aufzufinden. Der Alkohol kann als eine Verbindung von Wasser und Kohlenwasserstoff angesehen werden, und wenn man nun annimmt, daß das Chlor auf den Wasserstoff des Wassers ganz anders als auf den Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs wirkt, so hat man den Schlüssel zu dieser scheinbaren Anomalie, deren wir hier erwähnten.

Dem Unterschiede gemäß, welchen ich hier mache, ist es leicht begreiflich, daß das Chlor und der Alkohol hier eigentlich als Kohlenwasserstoff, Wasser und Chlor betrachtet werden müssen. Kommen nun diese Körper mit einander in Berührung, so leuchtet von selbst ein, daß das Chlor das Wasser zersetzen und sich des Wasserstoffs bemächtigen wird, um Salzsäure zu bilden, während der Kohlenwasserstoff sich mit dem Sauerstoff verbinden kann, um Wasser zu bilden. Man hat also:

$$C^8 H^{12} O^2 + Ch^4 = C^8 H^8 O^2 + Ch^4 H^4.$$

Aber die Formel $C^8 H^8 O^2$ ist keine andere als die des Essigäthers. Es war daher von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob die Erzeugung des Essigäthers unter diesen Umständen wirklich statt finden kann. Man nahm eine Flasche, welche 3 Liter trocknes Chlor enthielt und goß 6 Grammen Alkohol dazu, welches Quantum ungefähr den durch die Formel angedeuteten Verhältnissen entspricht. Die Flasche erhitzte sich stark, das Chlor verschwand in kurzer Zeit, und die in eine Retorte gegossene und mit einem Kreideüberschuß versetzte Flüssigkeit schied sich in zwei Schichten, sobald die Wärme einzuwirken anfing. Die eine derselben leicht, sehr flüssig und ätherartig, destillirt im Marienbad vollständig über; sie war vollkommen neutral und besaß alle Eigenschaften des Essigäthers.

Bringt man in den Alkohol nach und nach Kalk in kleinen Portionen, in dem Maaße als das Chlor diese wieder ver-

schwinden macht, so kann man die Einwirkung nach Belieben reguliren. Man erhält so eine größere Menge Essigäther als auf die vorerwähnte Weise.

Bereitet man endlich das Oel, welches sich durch Einwirkung des Chlors auf den Alkohol bildet, und hat es von der darauf schwimmenden Flüssigkeit geschieden, so braucht man nur diese durch Kreide zu sättigen und sie im Marienbad zu destilliren, um die Gegenwart von Essigäther zu erkennen. Bereits haben früher schon mehrere Chemiker auf die Anwesenheit des Letzteren aufmerksam gemacht.

Es geht hieraus hervor, daß durch die erste Reaction des Chlors aus vier Volumen Alkohol sich anfangs zwei Volume Essigäther bilden können; der Alkohol verliert dabei vier Volume Wasserstoff und es bilden sich acht Volume Salzsäure, ohne daß das Chlor sich mit den übrigen Elementen des Alkohols vereinigte.

Von diesem Punkt an, welcher die Grenze bezeichnet, bei welcher alles Wasser des Alkohols verschwunden ist, ist die Einwirkung des Chlors ganz der oben angedeuteten Regel unterworfen. Es bleibt nun noch die Verbindung $C^8 H^8 O^2$, welche, indem sie H^6 verliert, gerade Ch^6 dafür aufnimmt, und die vier Volume Chloral bildet.

Läßt man also die Reaction in diese zwei Abschnitte zerfallen, so würde man die folgenden Verhältnisse haben:

$$C^8 H^8 + H^4 O^2 + Ch^4 = C^8 H^8 O^2 + Ch^4 H^4.$$

$$C^8 H^8 O^2 + Ch^{12} = C^8 H^2 Ch^6 O^2 + Ch^6 H^6.$$

Diese Verhältnisse sind von der Art, daß sie ganz genau aus der Theorie sich ergeben, welche den Alkohol als eine Verbindung aus gleichen Volumen Wasserdampf und Kohlenwasserstoff betrachtet; dieß giebt mir die Ueberzeugung, daß ich durch Annahme dieser Theorie in diesem Handbuche gewisse Thatsachen mit einander vereinige, welche aller Wahrscheinlichkeit nach in unmittelbarer Beziehung zu einander stehen.

Chloralcoholöl. (Huile chloralcoolique.)

Berthollet, Mém. de l'Acad. des Sc. 1785. — Thenard, Mém d'arcueil II, 147. — Despretz, Ann. de Ch. et Ph. XXI, 437. Pfaff, Schweigg. J. XV, 204. — Morin, Pogg. Ann. XIX, 61. Liebig, ebendas. XXIV, 243.

3260. Das ölige Produkt, welches durch die Reaction des Chlors auf Alkohol entsteht, und das man ohne Unterschied Chloräther nannte, wurde zuerst von Scheele dargestellt, welcher diesen Körper auf verschiedene Weise bereitete; bald sättigte er den Alkohol mit salzsaurem Gas und destillirte die Flüssigkeit über Manganüberoxyd; bald destillirte er den reinen Alkohol mit Salzsäure und Manganüberoxyd; bald wendete er endlich Kochsalz, Braunstein, Alkohol und Schwefelsäure an. Er erhielt durch diese verschiedenen Verfahrungsarten eine ölige Substanz, die schwerer als Wasser ist.

Berthollet und nach ihm Thenard untersuchten diesen Körper später, den sie erhielten, indem sie durch Wasser gewaschenes Chlor in reinen Alkohol hinein leiteten.

Seitdem haben mehrere geschickte Chemiker sich mit diesem Gegenstande beschäftigt, ohne Neues über die eigentliche Natur dieses Körpers hinzuzufügen. Vergleicht man nun ihre Resultate, so sieht man offenbar, daß durch die komplizirte Reaction des Chlors auf den Alkohol verschiedene, sehr ausgezeichnete Produkte erzeugt werden, welche schwer von einander zu scheiden sind, und auch ein sehr verschiedenartiges Verhalten zeigen, je nachdem das Chlor mehr oder minder lang auf den Alkohol einwirkte.

Außerdem ist noch beizufügen, daß, indem man die Produkte der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol mit denen desselben Körpers auf den Schwefeläther und selbst auf den Doppeltkohlenwasserstoff verwechselte, dieser Gegenstand noch verwickelter wurde. Es ist demnach klar, daß nun diese Einwirkungen wohl voneinander zu unterscheiden sind, und auch besonders betrachtet werden müssen.

Läßt man gewaschenes trocknes Chlorgas in Alkohol von 36° streichen, so wird dieses Gas im Anfange der Operation vollständig absorbirt; die Flüssigkeit wird gelb und erhitzt sich stark; lange entbindet sich keine Salzsäure, wahrscheinlich weil der nicht angegriffene Alkohol dieses Gas bloß aufgelöst enthält. Setzt man die Operation fort, so sieht man eine ölige Schicht am Boden des Glases sich absetzen; diese scheint um so langsamer sich zu bilden als der Alkohol minder wasserhaltig ist; nun entbindet sich Salzsäure und

zwar anfangs sehr reichlich, welche Entbindung auch durch die bei dieser Reaction stattfindende Erwärmung begünstigt wird.

Man kann die Operation unterbrechen, wenn der dritte Theil der Flüssigkeit sich in die ölige Substanz verwandelt hat, vorausgesetzt daß man Alkohol von 36° angewendet.

Gießt man nun Wasser zu der Flüssigkeit, in welcher die ölige Substanz sich befindet, so wird dadurch ein neues Quantum desselben gefällt, welches sich ebenfalls am Boden des Gefäßes absetzt; man dekantirt hierauf.

Dieses Produkt röthet sehr stark das Lakmuspapier und läßt sich äußerst schwierig neutralisiren; vergebens versucht man es wiederholt mit Wasser zu schütteln, vergebens wendet man zur Sättigung die Aetzalkalien und das Ammoniak an, seine Säure widersteht allen Versuchen und erscheint immer wieder, sobald als sie zerstört scheint. Es wird dieses Produkt übrigens noch sehr verändert durch die Einwirkung dieser Körper, welche eine braune flockige Substanz erzeugen, die das Ansehen der Humussäure hat, und schon von allen Chemikern, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, beobachtet worden ist.

Die kohlensauren Alkalien erzeugen diesen Körper nur bei sehr lange fortgesetzter Einwirkung, allein sie neutralisiren das ölige Produkt auch nicht besser.

Das einzige Verfahren, die saure Natur zu zerstören besteht darin, daß man die durch Wasser gefällte Oelsubstanz so lange kochen läßt, bis ihr Siedepunkt fast konstant geworden, was ungefähr gegen 190° der Fall ist. Die Flüssigkeit siedet außerdem noch weit unter 100°. Nach diesem Auskochen bleibt nur ein Sechstel von der angewandten Flüssigkeit zurück; das so erhaltene Oel schmeckt erfrischend und riecht nach Pfeffermünze.

Da dieses Oel veränderliche Eigenschaften besitzt und da es selbst sich verändert, wenn es noch nicht auf die oben angezeigte Weise behandelt worden, so scheint es auch unnütz zu seyn, die Analysen aufzuführen, welche man von diesem unreinen Oel geliefert hat; sie sind je nach der Beschaffen-

heit der Substanz oder nach der Unvollkommenheit der analytischen Methoden sehr verschieden.

Destillirt man das rohe Oel mit Chlorkalk oder auch mit Salzsäure und Manganüberoxyd, so erhält man ein Produkt, das mehr neutralisirbar zu seyn scheint, das aber vielleicht minder rein als das vorige ist. Gegen das Ende dieser Destillation erhält man immer eine weiße krystallisirbare Substanz, die unter 100° schmilzt und offenbar eine neue ist. Sie enthält Chlor und löst sich nicht im Wasser auf.

Wenn man das Oel, die Säure und das Manganüberoxyd destillirt, so erhitzt sich das Gemenge von selbst; es bildet sich eine dunkelgrüne Substanz, die sich auflöst. Bald zeigt sich Aufbrausen, die grüne Farbe verschwindet wieder und braune Flocken setzen sich ab. Die Temperatur steigert sich dann bis zur Entzündung; ja sogar Explosion erfolgt, wenn man nicht beides durch Abkühlung mit kaltem Wasser zu vermeiden sucht.

Diese Erscheinungen verdienen näher untersucht zu werden. Daß die nicht rektifizirte ölige Substanz wirklich mehrere verschiedene Produkte enthält, kann nicht bezweifelt werden, denn wenn man sie im Marienbad mit Wasser und kohlensaurem Kalk destillirt, so geht eine Flüssigkeit über, welche viel Essigäther enthält, den man davon durch Chlorcalcium abscheiden kann. Die Erzeugung des Essigäthers unter diesen Umständen wurde bereits von den meisten Chemikern beobachtet, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben.

Obschon ich dafür halte, daß das oben erwähnte Oel, welches bei 190° kocht, eine konstante Zusammensetzung behauptet, so befürchte ich doch, daß, wenn ich die in dieser Beziehung erhaltenen Resultate bekannt mache, dieselben durch spätere Versuche korrigirt werden könnten. Ich bemerke hier nur, daß dieser Körper Kohlenstoff, Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff enthält, und daß der letztere selbst in beträchtlicher Menge darin ist, was die über diesen Gegenstand von den Chemikern ausgesprochenen Ansichten wesentlich ändert.

Kapitel X.

Wirkung der Nitrate des Silbers und Queckſilbers auf den Alkohol; knallſaure Salze (Fulminates); Knallſäure (Acide fulminique).

Howard, Scherer Journ. V, 640. — Cruikſchanks, Biblioth. britann. XIV, 65. — Berthollet, ebendaſ. XVIII, 259. — Fourcroy und Thenard, Journ. des mines No 70, 283. — Brugnatelli, Gehlen n. allg. Journ. d. Chem. I, 665. — Descotils, Gilb. Ann. XXVIII, 44. — Figuier, Ann. de Chim. LXIII, 104. — Wagenmann, Gilb. Ann. XXXI, 110. — Liebig, Buchner Repert. XII, 412. u. XV, 361. u. Pogg. Ann. XV, 565. — Gay-Luſſac u. Liebig, Pogg. Ann. I, 87. u. Schweigg. J. XLI, 179. — Aubert, Peliſſier u. Gay-Luſſac, Pogg. Ann. XVII, 357. — Del Bue, Bereitung des Knallqueckſ. Ann. d. Pharm. X, 88.

3261. Bringt man die Nitrate des Silbers oder Queckſilbers mit Alkohol und Salpeterſäure zuſammen, ſo bilden ſich in der Siedhitze eigenthümliche Silber- oder Queckſilberſalze, die man knallſaure Salze genannt hat. Dieſe enthalten eine beſondere Säure, welche Knallſäure genannt wurde. Obgleich die Analyſe lehrte, daß die Knallſäure durch Cyan und Sauerſtoff repräſentirt wird, weshalb ſie eine Art Cyanſäure iſt, ſo iſt doch wünſchenswerth, daß die Chemiker dieſen Namen beibehalten, weil er an die ſchreckliche Gefahr erinnert, der man ſowohl bei der Bereitung als bei Handhabung dieſer Körper ausgeſetzt iſt, und die bereits ſo manches Opfes ſchon forderten.

Das Knallqueckſilber wurde von Howard zuerſt dargeſtellt, deſſen ſchöne Unterſuchungen über die Meteorſteine und die Raffinirung des Zuckers das Intereſſe der Naturforſcher ſowohl, als der Techniker ſo lebhaft in Anſpruch nahmen.

Diese Körper waren früher nur unvollkommen analysirt worden, als Liebig zuerst darlegte, daß sie alle eine eigenthümliche Säure gemeinschaftlich enthalten, welche als die Ursache ihrer explodirenden Eigenschaft angesehen werden muß. Bald darauf haben Gay-Lussac und Liebig die Natur derselben durch sehr genaue Analysen näher bestimmt.

Es ergab sich daraus, daß die knallsauren Salze eine Säure enthalten, die nicht isolirt dargestellt werden kann, deren Zusammensetzung aber sich ausdrücken läßt durch

4 At. Kohlenstoff . .	153,04	35,5
2 At. Stickstoff . . .	177,02	41,1
1 At. Sauerstoff . .	100,00	23,4
	430,06	100,0

oder auch durch

2 At. Cyan . . .	330,06	76,6
1 At. Sauerstoff . .	100,00	23,4
	430,06	100,0

Diese Säure ist also isomerisch mit der eigentlichen Cyansäure, allein ihrem Verhalten nach ist sie gänzlich verschieden von dieser.

Bis jetzt waren alle Versuche zur Darstellung sowohl der reinen als der hydratischen Knallsäure vergebens. Wenn man sie aus ihren Verbindungen mit Basen abzuscheiden sucht, so vereinigen sich ihre Elemente in andern Verhältnissen, oder verbinden sich mit den Bestandtheilen des Wassers, um neue Produkte zu bilden. Die Sauerstoffsäuren verwandeln sie in Blausäure und Ammoniak, welches Resultat sich nicht erklären läßt, wenn man nicht die Bildung einer dritten sauerstoffhaltigen Verbindung annimmt, welche aber bis jetzt noch nicht aufgefunden worden ist. Die Wasserstoffsäuren liefern neue Säuren, welche aus Cyan und dem elektronegativen Bestandtheil der Wasserstoffsäure zusammengesetzt sind. So erzeugen z. B. die Chlor- und Jodwasserstoffsäure Blausäure und es bleibt in der Flüssigkeit ein neuer saurer Körper aufgelöst, welcher aus Chlor oder Jod, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff besteht, dessen Verhalten aber bisher noch nicht näher untersucht worden ist. Der Schwefelwasserstoff erzeugt keine Blausäure, aber eine saure

Flüſſigkeit, die ihrem Verhalten nach der Schwefelblauſäure ſehr ähnlich iſt. Die meiſten Verſuche, die Knallſäure iſolirt darzuſtellen, wurden mit knallſaurem Silber gemacht.

Behandelt man das Knallſilber mit einer Auflöſung von Kali, Natron, Baryt oder Aetzkalk, ſo fällt die Hälfte des Silberoxydes nieder und man erhält ein leichter auflösliches Salz, in welchem das Alkali an die Stelle des gefällten Silberoxydes getreten iſt. Die neue Verbindung iſt ein Doppelſalz von Silber und der neuen Baſis. Behandelt man ſie mit Salpeterſäure, ſo bemächtigt ſich dieſe der ſtärkſten Baſis und es bildet ſich ein Niederſchlag von doppeltknallſaurem Silber, welches wie das neutrale Salz explodiren kann. Dieſe Eigenſchaft, ſaure Salze und Doppelſalze zu geben, beſitzen die Verbindungen der Knallſäure mit den meiſten Baſen.

Erhitzt, ſtößt oder reibt man die knallſauren Salze, ſo zerſetzen ſie ſich, indem ſie gewaltſam explodiren und dadurch ſehr gefährlich wirken können.

3262. Knallſaures Queckſilber. (Fulminate de mercure.) Man erhält es, indem man einen Theil reines Queckſilber in zwölf Theilen Salpeterſäure von 38° oder 40° auflöſt. Man giebt zur erkalteten Auflöſung eilf Theile Alkohol von 0,85. Das Gemenge wird im Waſſerbad erhitzt und kocht bald; man nimmt es vom Feuer, ſobald die Flüſſigkeit anfängt ſich zu trüben. Das Kochen dauert nun fort und nimmt in dem Maaße zu, daß die Flüſſigkeit ſelbſt aus dem Gefäße ſteigen würde, wenn man nicht nach und nach Alkohol zugießen würde, und zwar ſo viel als bereits angewendet worden. Bei dieſer Reaction entbindet ſich eine Menge weißer und dicker Dämpfe, welche aus Salpeterſäure, Alkohol und Salpeteräther beſtehen; es entwickelt ſich ferner Kohlenſäure, Stickſtoff und verſchiedene Oxyde des Stickſtoffs, wobei auch Queckſilberdämpfe mit fortgeriſſen werden. Sobald das Kochen gänzlich aufgehört hat, läßt man die Flüſſigkeit erkalten; es ſetzt ſich dann Knallqueckſilber ab, welches man von der darüber ſtehenden Flüſſigkeit dekantirt und auf ein Filter bringt. Es iſt gelblich grau; um es von dem oft noch eingemegten Queckſilber zu trennen,

löſt man es in kochendem Waſſer auf und kryſtalliſirt es mehreremal um; es bildet dann kleine dendritiſche weiße Kryſtalle, die Seidenglanz zeigen und ſich weich anfühlen. Durch Abrauchen der ſauren ſowohl, als der von den verſchiedenen Kryſtalliſationen herrührenden Mutterlaugen erhält man noch ein neues Quantum dieſes Salzes.

Das Knallqueckſilber detonirt, wenn es bis auf 186° erhitzt wird oder einen heftigen Stoß erleidet, äußerſt gewaltſam; ebenſo bewirkt der elektriſche Funke oder die Funken eines Feuerſtahls die Detonation. Daſſelbe erfolgt auch durch den bloſen Kontakt mit konzentrirter Schwefelſäure und Salpeterſäure. Bei der Exploſion entbindet ſich Kohlenſäure und Stickſtoffgas, und wenn das Salz feucht iſt, ſo entbindet ſich auch etwas Ammoniak. Howard verſuchte es als Schießpulver anzuwenden, aber die Exploſion geht ſo ſchnell vor ſich, daß der Flintenlauf zerreißt, ehe noch die Kugel hinausgeſchleudert werden kann. Dieſe Erſcheinung zeigt ſich übrigens bei allen Knallpulvern.

Das Knallqueckſilber hat die Formel $Hg\,O, C^4\,Az^2\,O$ und iſt demnach zuſammengeſetzt aus

4 At. Kohlenſtoff . .	153,04	8,6
2 At. Stickſtoff . .	177,02	9,8
2 At. Sauerſtoff . .	200,00	11,1
1 At. Queckſilber . .	1265,80	70,5
	1795,86	100,0

Aus dieſer Formel ergiebt ſich, daß, wenn dieſe Subſtanz detonirt, ſich nur zwei Volume Kohlenſäure und zwei Volume Stickſtoff erzeugen können. Zwei Atome Kohlenſtoff müſſen als Rückſtand bleiben; das Queckſilber ſelbſt geht dabei als Dampf vereinigt mit den Gaſen fort.

Ein Gramm dieſes knallſauren Salzes würde demnach 0,155 Kohlenſäure oder Stickſtoff, bei 0° und 0,76 Meter Barometerſtand gemeſſen, geben. Im Exploſionsmomente nehmen dieſe ausgedehnten Gaſe wenigſtens den doppelten Raum ein. Der Queckſilberdampf, der ebenfalls Gas iſt, bildet genau ein eben ſo großes Volum als die ſich entbindenden permanenten Gaſe, demnach liefert alſo dieſes knallſaure Salz

im Detonationsmomente ebenſo viel Gas, als das Schießpulver, obſchon nur die Hälfte davon permanentes Gas iſt.

Da dieſes knallſaure Salz die Baſis der Zündhütchen bildet, ſo iſt es nicht unwichtig, über die im Momente der Exploſion ſtattfindende Reduktion des Queckſilbers Betrachtungen anzuſtellen. Wenn dieß für einzelne Jäger ohne Nachtheil iſt, ſo muß es ſich doch ganz anders bei einem Soldaten in der Linie verhalten, deſſen Kleider ganz imprägnirt werden von dem Queckſilber, das vom Zündhütchen ſeines Nachbars herrührt.

Kocht man das Knallqueckſilber mit Aetzkali oder einer alkaliſchen Erde, ſo zerſetzt es ſich, indem es die Hälfte ſeiner Baſis abgiebt und Doppelſalze bildet, in welchen das Alkali das gefällte Queckſilberoxyd erſetzt.

Das kalihaltige Doppelſalz, deſſen Bereitung nicht immer gelingt, ſetzt ſich in gelben ſternförmig gruppirten Kryſtallen ab, welche in der Hitze detoniren. Wird das kryſtalliſirte Salz wieder aufgelöſt, ſo kryſtalliſirt es nicht mehr und die Flüſſigkeit wird beim Erkalten milchig. Oft erhält man ſtatt des kryſtalliſirten Salzes ein gelbes Pulver, das nicht detonirt.

Man erhält ein ammoniakhaltiges Salz, indem man das knallſaure Queckſilber bei gelinder Wärme in Aetzammoniak auflöſt. Während des Erkaltens ſetzt ſich das Doppelſalz ab; es iſt gelb, körnig und detonirt äußerſt heftig. Läßt man das Gemenge kochen, ſo erhält man ein hellgelbes Pulver, welches nicht explodirt.

Die knallſauren Doppelſalze, welche Queckſilberoxyd enthalten, ſind bis jetzt noch wenig unterſucht worden. Wir werden länger bei den entſprechenden knallſauren Silberſalzen verweilen.

3263. Das knallſaure Queckſilber wird jetzt gewöhnlich zu den Zündhütchen genommen, wegen ſeiner leichten Entzündung, und beſonders auch deshalb, weil es auf das Eiſen gar nicht einwirkt, während andere früher verſuchte detonirende Gemiſche daſſelbe roſten machen.

Dieſes knallſaure Salz detonirt leicht durch den Stoß des Eiſens auf Eiſen, minder leicht ſchon, wenn man mit

Eisen auf Bronze stößt, noch minder gut durch Schläge von Marmor auf Glas, Marmor auf Marmor oder Glas auf Glas. Uebrigens kann man sich noch sicher darauf verlassen, daß jeder Schlag die Explosion hervorruft. Schwierig gelingt es jedoch durch Eisen auf Blei und gar nicht mit Eisen auf Holz.

Auch durch Reiben entzündet es sich noch, allein die Stoffe reihen sich dann in anderer Ordnung aneinander. Es gelingt gut mit Holz auf Holz, dann mit Marmor auf Marmor und endlich mit Eisen auf Holz oder auf Marmor. Das krystallisirte knallsaure Salz detonirt leichter als das pulverisirte.

Mit fünf Prozenten Wasser befeuchtet, verliert das knallsaure Quecksilber viel von seiner Entzündlichkeit. Es detonirt jedoch durch den Stoß des Eisens gegen Eisen; allein es ist nur der gestoßene Antheil allein, welcher brennt; es erzeugt sich keine Flamme und die Entzündung verbreitet sich nicht bis zu den nächsten Theilen. Durch Reiben von Holz auf Holz wird derselbe Effect erzeugt. Wird es durch einen rothglühenden Körper entzündet, so verpufft es gleich dem Schießpulver, welches mit 15 Proz. Wasser angefeuchtet wird.

Mit zehn Proz. Wasser entzündet sich das knallsaure Salz noch schwieriger; es verschwindet aber durch den Stoß des Eisens auf Eisen, allein ohne Flamme und Geräusch.

Mit dreißig Prozent Wasser erleidet es nur höchst selten Detonation; sie findet nur zuweilen statt unter der hölzernen Reibkeule, wenn sie auf Marmor bewegt wird, worauf man bei Bereitung der Zündhütchen das knallsaure Salz reibt. Diese Detonation ist sehr beschränkt und kann selbst für den Arbeiter, der den Läufer in der Hand führt, nicht nachtheilig werden.

Wie früher schon erwähnt worden, das Knallquecksilber wirkt im Explosionsmomente auf alle in der Nähe befindlichen Körper als Bewegungsmittel von außerordentlicher Schnelligkeit. Die Pfriemen aus Gußstahl, mit denen man dieses Pulver in einigen Fabriken auf dem Boden der kupfernen Hütchen festpreßt, sind durch die von Zeit zu Zeit sich ereignenden Explosionen ganz gefurcht, obschon die Gase leicht

durch die im Pfriemen befindlichen Oeffnungen fortgehen können. Es würde ſonach jede Waffe bald durch den Gebrauch eines ähnlichen Pulvers zerſtört werden.

Wir laſſen hier einige Reſultate folgen, welche aus Verſuchen hervorgegangen ſind, die die Ausmittlung der Exploſionseffecte dieſes Knallpulvers zum Zwecke hatten.

30 Grammen deſſelben auf dem Boden eines Faſſes entzündet, ſchlugen ein Loch hinein, das ſo groß wie das einer vierpfündigen Kanonenkugel war.

25 Grammen riſſen ein auf die Erde gelegtes Brett in Stücken und wühlten ein Loch in die Erde.

25 Grammen, welche unter ein Faß ohne Boden gelegt wurden, riſſen daſſelbe bei der Detonation in Stücke.

Eine Vertiefung im Stahl von drei Kubickmillimeter Inhalt, deren Wände 3 Millimeter dick waren, wurden durch die Exploſion des darin befindlichen Knallqueckſilckers zerſprengt.

25 Grammen Knallqueckſilber, das an offner Luft detonirte, entzündete eine andere Portion, die ſich in einer Entfernung von 5 Centimetern befand, dagegen detonirte eine zweite 12 Centimeter entfernt liegende Portion nicht.

Läßt man ein ſogenanntes Lauffeuer von Knallqueckſilber detoniren, das mit Schießpulver bedeckt iſt, ſo wird dieſes fortgeſchleudert, ohne ſich zu entzünden. Entzündet man dagegen das Pulver zuerſt, ſo macht dieß bald das Knallqueckſilber detoniren, welches letztere dann den Reſt des Pulvers zerſtreut, ohne ihm zur Verpuffung Zeit zu laſſen. Dieſe Effecte beweiſen, wie ſchnell das Knallqueckſilber detonirt und geben eine Art von Maaßſtab dafür.

Die durch die Exploſion des Knallqueckſilbers entwickelte Expanſivkraft iſt bedeutend größer als die des beſten Pulvers. Man hat ſich davon überzeugt, indem man unter einem hohlen Kupferſtück Knallqueckſilber explodiren ließ, wodurch dann jenes 15 bis 30 mal höher emporgeworfen wurde.

Dieſe verſchiedenen Verſuche erklären zur Genüge die furchtbaren Wirkungen dieſer Exploſionen, welche bereits mehrere Fabriken, die ſich in Frankreich mit der Verfertigung

der Zündhütchen beſchäftigen, zerſtört haben. Einige Pfunde dieſes Körpers können ein ganzes Fabrikgebäude vernichten. Man muß deshalb die Fabrikanten zwingen, die Werkſtätten abzutheilen, ſo daß jeder Arbeiter getrennt von dem andern arbeitet; ferner muß dieſelbe Vorſicht bei Aufbewahrung der fertigen Zündhütchen angewendet werden, welche ſtets nur in kleinen Portionen in abgeſonderten Magazinen an einzelnen von einander abgeſchiedenen Räumen niedergelegt werden ſollten; dieſe Magazine müſſen ganz entfernt von Wohnungen ſich befinden. Andere Vorſichtsmaaßregeln müſſen noch bei dem Transporte dieſer Zündhütchen beobachtet werden, denn auch hierbei können noch die gefährlichſten Unfälle ſtatt finden, wenn man nicht vorſichtig zu Werke geht.

3264. Das Knallqueckſilber bildet ſtets die Hauptſubſtanz der Zündhütchen; man wendet es theils rein, theils mit Pulverſtaub, theils auch bloß mit Salpeter gemengt, an. Dieſe Zuſätze haben den Zweck, die allzuraſche Exploſion etwas zu ſchwächen und die Zündhütchen mehr zur weitern Fortpflanzung der Entzündung geeignet zu machen. Man nimmt dann auf zehn Theile Knallqueckſilber, höchſtens ſechs Theile Pulverſtaub. Allein aus dem früher Geſagten iſt klar, daß ein knallſaures Salz bei der Detonation die Hälfte ſeines Kohlenſtoffs als Rückſtand läßt, und daß ſonach der Salpeter der einzige Beſtandtheil des Pulvers iſt, der eine nützliche Wirkung äußern kann, indem er zur Verbrennung dieſer Kohle dient. Dieß mag der Grund ſeyn, der einige Fabrikanten bewogen hat, ihr Knallqueckſilber mit Salpeter zu mengen. Andere dagegen verwerfen dieß und halten die Miſchung für gefährlich, weil durch das Mengen beider Körper eine Reibung ſtatt findet, welche die Exploſion leicht verurſachen kann.

Die gewöhnlichen Zündhütchen ſind unter dem Namen Kupferzündhütchen (amorces à capsules) bekannt; ſie enthalten ungefähr ſechzehn Milligrammen Knallqueckſilber. Es giebt außer dieſen noch andere, welche man Zündpillen (amorces cirées) nennt; dieſe enthalten kleine Pillen, die aus unge-

fähr drei und dreißig Milligrammen Knallqueckſilber beſtehen, das mit Wachs inkorporirt wird.

Aus einem Kilogramm Queckſilber erhält man durch das oben angegebene Verfahren ein Viertel Kilogramm Knallqueckſilber, welches ungefähr 40,000 Kupferzündhütchen liefert.

Man läßt das Knallqueckſilber ſich abſetzen, gießt die Mutterlauge ab, wäſcht es zwei bis dreimal durch Dekantiren und läßt es dann trocknen. Da es zum Theil kryſtalliniſch iſt, ſo ſiebt man es in einigen Fabriken, um die Kryſtalle vom Pulver abzuſcheiden; allein gerade dieſe Operation, welche ſtreng verboten werden ſollte, iſt oft Urſache der Exploſionen, welche ſo furchtbar wirken, denn es wurde bereits oben bemerkt, daß das Knallqueckſilber äußerſt leicht durch Reiben detonirt.

Am beſten iſt es, wenn man das Knallqueckſilber, wie es erhalten wurde, in kleinen Mengen auf eine Marmortafel legt und mit dreißig Prozent Waſſer befeuchtet; hierauf giebt man den Pulverſtaub oder den Salpeter hinzu und reibt nun das Gemenge mit einem hölzernen Läufer, um einen Brei zu bilden, den man in die kupfernen Hütchen vertheilt *).

---

*) Der gefälligen Mittheilung des Hrn. Wolf in Schweinfurth, der früher ſich mit der Verfertigung der Zündhütchen im Großen beſchäftigte, verdanken wir nachſtehende ausführliche Notizen über die Fabrikation derſelben.

Bereitung des Knallqueckſilbers.

In einen geräumigen Glaskolben von 8—9 Maaß Inhalt werden auf 15 Loth Queckſilber 3 3/4 Pfd. reine ſalzſäurefreie Salpeterſäure von 38—40° B. gethan und im Sandbad allmählig und zwar ſo lange erwärmt, bis die gänzliche Auflöſung des Queckſilbers erfolgt iſt. Sollte hierbei der Kolben zu heiß geworden ſeyn, ſo nimmt man ihn aus dem Sandbad und ſtellt ihn auf einen Strohkranz, damit er ſo weit abkühlt, daß man die Hand bequem an dem Boden deſſelben halten kann. Nun werden 3 Pfd. Weingeiſt von 0,85 ſp. Gew. raſch in den Kolben gegoſſen und derſelbe zurück in das Sandbad gebracht. Würde der Weingeiſt in die noch zu heiße Auflöſung gegoſſen, ſo iſt die Gasentwicklung zu raſch und die ſich entwickelnden Dämpfe von Salpeteräther können ſich ſogar entzünden, wodurch leicht ein Zerſpringen des Kolbens bewirkt wird. Nachdem der Weingeiſt zugegoſſen worden, fängt die Flüſſigkeit zu kochen an; man wartet nun ab, bis die Dampfbläschen, welche anfangs vom Boden des Kolbens in der Mitte aufſteigen und zerplatzen, bis an den Rand des Kolbens ſich hinziehen, und nimmt ihn dann aus dem Sandbad.

3365. **Knallsaures Silber.** (Fulminate d'argent.) Behufs dessen Bereitung bringt man in einen Kolben von ½ Liter Inhalt 45 Grammen Salpetersäure von 38—40°

Gewöhnlich wird nun die Flüssigkeit trübe und es entwickeln sich viele Dämpfe, wenn der Niederschlag beginnt. Das sicherste Kennzeichen, daß die Reaction der sauren Auflösung auf den Weingeist weit genug gediehen, ist immer das Erscheinen der Bläschen am Rande des Kolbens. Beachtet man dieses Moment, so wird man wenig oder gar kein reduzirtes Quecksilber in der Masse erhalten, und sollte der erstere Fall wirklich statt finden, so ist die Ausbeute an Knallqueckſilber wenigstens der angewendeten Menge von metallischem Quecksilber gleich; im letztern Falle aber erhält man aus 15 Loth Metall, 16 bis 16 1/2 Loth knallsaures Salz. Würde der Kolben zu lange im Sandbad gelassen, so wird durch die fortgesetzte Einwirkung der Wärme das Knallqueckſilber wieder in ein anderes Queckſilbersalz verwandelt. Der erhaltene krystallinische Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, wiederholt ausgewaschen und im Schatten getrocknet.

Anfertigung der Masse zum Füllen der Zündhütchen.

Auf 1 Pfund Knallqueckſilber nimmt man 7 Loth gereinigten und geschmolzenen fein gestoßenen Salpeter, 1 1/2 Loth fein pulverisirten Schwefel und eine Auflösung von Benzoeharz, welche letztere man vorher aus etwa 2 Loth Benzoe und 1 1/4 Pfd. Weingeist bereitet hat. Man reibt nun das Gemenge, welches mit einer hinreichenden Quantität Benzoeauflösung begossen wird, auf einem Stein mittelst eines Läufers, wobei man, da die Masse feucht ist, keine Gefahr läuft. Die geriebene Masse wird hierauf mit einem hölzernen Spatel gekörnt und durch ein Haarsieb gesiebt, um sie in Pulverform zu erhalten.

Verfertigung der Kupferhütchen.

Ganz gleichmäßig dünngewalztes Kupferblech wird vermittelst eines Durchschneiders in runde Plättchen geschnitten nnd diese dann durch Schraubenpressen, welche sich durch eine halbe Drehung um zwei Zoll heben, mittelst eines Bunzen durch das Brett gedrückt und zu Schüsselchen geformt. Die dritte Schraubenpresse hat an dem Bunzen einen feinen Ring genau in der Höhe angedreht, welche das Kupferhütchen erhalten soll und streckt das Schüsselchen im Durchgehen durch das Brett mehr aus, während der vorhandene Ring es beim Durchgange abscheidet. Die nun fertigen Kupferhütchen werden durch häufiges Umdrehen in einem Faß mit Seifenwasser gescheuert und durch Reiben in einem Sack mit Sägespänen getrocknet und polirt.

Füllen der Kupferhütchen mit Masse.

Hierzu sind 4 Vorrichtungen erforderlich, nämlich: 1.) Der Löffel, eine stählerne Platte 3 1/2 Zoll breit und 6 Zoll lang, mit einer Handhabe zum Halten versehen; über dieser Platte befindet sich eine zweite ebenso große stählerne Platte, welche mit einem Scharnier zum Auf- und Niederklappen

Baumé und ein halbes Frankenstück *). Sobald das Silber aufgelöst ist, gießt man die Flüssigkeit in 60 Grammen Alkohol von 85° und erhitzt das Gemenge bis zum Kochen. Es trübt sich die Flüssigkeit bald und setzt knallsaures Silber ab. Man nimmt nun den Kolben vom Feuer und gießt nach und nach noch 60 Grammen Weingeist hinzu, um das Kochen etwas zu vermindern, welches nun von selbst fortgeht.

Sobald das Kochen endlich aufgehört hat, läßt man die Masse erkalten, bringt das Knallsilber auf ein Filter und süßt es mit destillirtem Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer reagirt. Das knallsaure Silber ist dann weiß und rein. Man breitet hierauf das Filter auf einem durch Wasserdampf erwärmten Teller aus. In einigen Stunden ist das Salz trocken und wiegt nun ebenso viel als das angewandte Silber.

Das Knallsilber detonirt bei 100° nicht, ja selbst bei 130° noch nicht; aber schon durch ganz schwaches Reiben zwischen zwei harten Körpern wird die Detonation bewirkt,

---

versehen ist. Durch die obere Platte sind 50 Löcher durchgebohrt, die etwas weiter sind als die Kupferhütchen; in diese Löcher werden die Hütchen geschüttet und fallen der Schwere halber größtentheils auf ihren Boden; diejenigen, welche noch mit dem Boden nach oben gekehrt seyn sollten, werden mit einem Federkiel, an dem gebrannter Kautschuck befestigt ist, leicht umgekehrt. 2.) Die Schüttmaschiene, ein messingenes Kästchen, dessen 2 Böden auch 50 ebenso große und ebenso weit von einander entfernte Löcher haben und zwischen welchen Böden sich ein dritter verschiebbarer mit 50 Löchern versehener Boden befindet, welcher, wenn er eingeschoben ist, genau auf die Löcher des obern Bodens paßt, so daß wenn diese sich mit Masse füllen, jener beim Zurückziehen die Masse in die 50 Hütchen fallen läßt, die im Löffel befindlich sind. 3.) Der Stifthalter, ein Messingstück, in dessen 50 Löchern die stählernen Stifte stecken, die die Masse in den Hütchen festpressen sollen: es müssen daher jene Stifte gerade in diese hineinpassen. 4.) Die Walzen, unter welchen der Löffel mit dem Stifthalter gebracht und durch Drehen derselben mittelst der Kurbel die Masse festgepreßt wird.

Da die Erfahrung lehrte, daß die Zündhütchen, in welchen die Masse unbedeckt auf dem Boden sich befindet, öfter versagten, indem sie feucht wurden, so vervollkommnete man sie in neuster Zeit in der Art, daß die Masse am Boden des Zündhütchens noch mit einem Käppchen von dünnem Kupferblech bedeckt wird, wodurch sie gegen den Zutritt der Feuchtigkeit geschützt ist.

A. u. E.

*) Ein halber Franken in Silber wiegt 2,50 Grm. und enthält 10 Prozent oder 0,250 Grm. Kupfer. A. u. E.

sogar wenn es im Wasser zerrührt wird, und um so leichter wenn es trocken ist, besonders aber wenn es dabei noch erwärmt wird. Man muß deshalb weiche Holzstäbe und Papierlöffelchen bei Bereitung und Behandlung desselben anwenden. Man darf auch kein Knallsilber in die Hand nehmen, denn schon die Detonation einiger Dezigrammen würde den Verlust derselben nach sich ziehen. Nie muß man dasselbe aufbewahren und stets davon nur so viel bereiten als man unmittelbar anwenden will.

Man erhält das Knallsilber auch durch folgendes von Brugnatelli angegebene Verfahren. Man bringt 50 Gran geschmolzenes, fein pulverisirtes salpetersaures Silber mit einer halben Unze lauwarmem Alkohol in ein geräumiges Glas. Hierauf giebt man eine halbe Unze rauchende Salpetersäure auf einmal hinzu, worauf die Masse ins Kochen geräth, und sobald nun das schwarze Pulver, das sich am Boden des Gases absetzt, wieder weiß geworden, gießt man kaltes Wasser hinzu, wodurch die Reaction plötzlich aufhört. Die ganze Operation ist in einigen Minuten vollendet.

Das Knallsilber ist ein krystallinisches Pulver; es röthet die Lakmustinktur; an der Luft und im Lichte verändert es sich langsam, färbt sich roth und zuletzt schwarz. Es löst sich in sechs und dreißig Theilen kochenden Wassers auf, und krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit in kleinen weißen Nadeln. Sein Geschmack ist sehr stark metallisch. Es ist sehr giftig und bewirkt schon in kleinen Gaben tödtliche Konvulsionen. Man hat es zur Vergiftung der Mäuse vorgeschlagen.

Dieses Salz detonirt fast mit derselben Heftigkeit wie das Ammoniaksilber und weit heftiger als Knallqueckſilber und Knallgold. Ein Viertel Gran Knallsilber auf glühende Kohlen geworfen, detonirt ebenso stark als ein Pistolenschuß. Es explodirt durch den elektrischen Funken, durch Reiben mit rauhen Körpern und durch den Stoß mit harten Körpern. Schlägt man mit einem Hammer darauf oder berührt es mit einem mit konzentrirter Schwefelsäure befeuchteten Glasstab, so detonirt es äußerst heftig. Wenn es erwärmt oder den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, detonirt es schon bei der leisesten Berührung.

Eine kleine Portion dieses Salzes auf eine Spielkarte gebracht, explodirt sehr stark, wenn man diese über Kerzenlicht erhitzt.

Ein bekanntes Spielzeug sind die Knallfidibus; ihre Verfertigung ist leicht. Mittelst einer Auflösung von Gummi oder Leim befestigt man an das Ende zweier Streifen aus starkem Papier etwas grobes Glaspulver auf einer Fläche von ungefähr einem Viertelszoll. Man streut nun etwas Knallsilber auf die Papierstreifen, sowohl oberhalb der Stelle, wo sich das Glaspulver befindet, als auf die mit Gummiwasser befeuchtete Stelle. Wenn sie trocken sind, so nimmt man zwei davon, legt sie aufeinander, indem man die bestreuten Stellen nach innen zukehrt, so daß sie einander sehr nahe sind, ohne sich jedoch zu berühren. Man umgiebt nun das Ende jeder bestreuten Stelle mit einer dünnen Hülle, die sie zusammenpreßt, ohne daß sie dieselbe aber hindert über den andern Streifen hin zu gleiten. Zieht man dann die beiden Streifen nach entgegengesetzter Richtung, so detonirt das Pulver durch die entstehende Reibung.

Man verfertigt auch kleine Papiertütchen, in welche man Glaspulver mit Knallsilber bringt; wirft man diese Tütchen gewaltsam auf die Erde oder tritt mit dem Fuße darauf, so erfolgt die Explosion. Diese Spielerei ist nicht ganz gefahrlos und namentlich können durch den Transport dieses Spielzeugs leicht Explosionen entstehen; man darf deshalb nie viele zusammenpacken.

Bei Untersuchungen, die man mit dem Knallsilber anstellt, muß man jeder Zeit beachten, daß dieser Körper zwar nicht detonirt, wenn er nur bis 100 oder selbst bis 130° erhitzt wird, daß er aber bei dem leisesten Stoße zwischen zwei harten Körpern, sogar unter Wasser schon explodirt. Demungeachtet aber kann man ihn in einem Porzellanschälchen mit einem abgerundeten Kork oder mit dem Finger zerreiben, wenn er zuvor mit der 40fachen Gewichtsmenge Kupferoxyd gemengt worden ist. Dieses Gemenge detonirt nicht mehr, wenn es erhitzt wird; man kann also bei der Analyse des Knallsilbers gerade so verfahren, als wenn es sich um irgend

eine organische Substanz handelte. Man findet so leicht die Menge des darin vorhandenen Kohlenstoffs und Stickstoffs.

Wollte man die Natur der bei der Zersetzung des Knallsilbers durch Wärme sich bildenden Produkte genau bestimmen, so müßte man zuvor ein Mittel erfinden, um die Zersetzung ohne Explosion bewerkstelligen zu können. Mengt man die knallsauren Salze mit pulverigen nicht detonirenden Körpern, so verlieren sie im Allgemeinen ihre explodirenden Eigenschaften. Das fein pulverisirte Glas jedoch wurde erfolglos versucht, denn im Momente des Mengens fand immer Explosion statt. Besser eignete sich das Chlorkalium; das Gemenge detonirt nicht, allein durch Anwendung von Wärme bildet sich Chlorsilber und die Reaction wird dadurch komplizirt. Das schwefelsaure Kali bietet diese Unbequemlichkeit nicht dar. Mischt man das Knallsilber damit und destillirt das Gemenge, so entbindet sich Kohlensäure und Stickstoff, indem es in ein Untercyanid übergeht. Die folgende Formel drückt diese Reaction aus:

$$C^4\,Az^2\,O^2\,Ag = C^2\,O^2 + Az + C^2\,Az\,Ag.$$

Das Knallsilber enthält:

4 At. Kohlenstoff . .	153,04	8,1
2 At. Stickstoff . .	177,02	9,4
2 At. Sauerstoff . .	200,00	10,7
1 At. Silber . . .	1350,00	71,8
	1880,06	100,0

Doppeltknallsaures Silber. Man erhält es, indem man das vorige Salz durch Kali, Natron, Kalk oder Baryt zersetzt. Es setzt sich Silberoxyd ab und ein Doppelsalz mit alkalischer Basis bildet sich. Filtrirt man die Flüssigkeit und mischt sie nachher mit Salpetersäure, so bemächtigt sich diese der alkalischen Basis und das saure Silbersalz fällt dann als weißes, in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver nieder, das sich jedoch in kochendem Wasser leicht auflöst und beim Erkalten aus der Auflösung krystallisirt. Erhitzt man dieses Salz, so detonirt es heftig.

Knallsaures Kali-Silberoxyd. Man bereitet es, indem man das knallsaure Silber durch Aetzkali zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit ist braun gefärbt, allein diese Farbe ver-

schwindet, wenn man sie kochen läßt. Es setzt sich, sobald das Kali einzuwirken beginnt, Silberoxyd ab, allein nicht das ganze freigewordene Quantum. Eine beträchtliche Menge fällt noch während des Abrauchens nieder. Man erreicht noch besser den Zweck, wenn man das knallsaure Silber durch Chlorkalium zersetzt, welches die Hälfte des Silber niederschlägt und das lösliche Doppelsalz bildet, welches durch den hier vorhandenen Ueberschuß von Chlorkalium nicht zersetzt wird. Dieses Salz krystallisirt in weißen glänzenden Nadeln, schmeckt metallisch, reagirt nicht und löst sich in acht Theilen kochenden Wassers auf. Es detonirt sowohl durch den Stoß als durch Wärme. Durch Chlormetalle wird es nicht gefällt.

Knallsaures Natron-Silberoxyd. Man bereitet es wie das vorhergehende. Es ist löslicher und krystallisirt in kleinen metallisch glänzenden Schuppen von röthlich brauner Farbe.

Knallsaures Ammoniak-Silberoxyd. Man erhält eine neutrale Verbindung, wenn man das Doppeltknallsaure Silber durch Ammoniak sättigt und die Flüssigkeit krystallisiren läßt. Es detonirt heftig. Löst man dieses Neutralsalz unter Mitwirkung der Wärme auf, so liefert die Flüssigkeit ein basisches Salz in weißen glänzenden körnigen Krystallen, welche metallischen Geschmack besitzen, und durch die leiseste Berührung, selbst wenn sie noch unter dieser Flüssigkeit liegen, explodiren; allein sobald die Flüssigkeit einen Ammoniaküberschuß enthält, pflanzt sich die Detonation nicht von einem Korn zum andern fort. Diese Verbindung erfordert bei ihrer Behandlung die größte Vorsicht, indem sie viel leichter und dreimal stärker als eine ähnliche Dosis neutrales knallsaures Silber detonirt, weshalb sie außerordentlich gefährlich werden kann.

Knallsaurer Baryt-Silberoxyd. Es krystallisirt in schmutzig weißen Körnern, löst sich schwer im Wasser und detonirt stark.

Knallsaurer Strontian-Silberoxyd. Dieses Salz gleicht dem vorhergehenden.

Knallsaurer Kalk-Silberoxyd. Es sind kleine krystallinische gelbliche und schwere Körner, welche sich leicht in kaltem Wasser auflösen.

Knallsaure Magnesia-Silberoxyd. Man kennt zwei Salze dieser Art; das eine ist ein rosenrothes unlösliches Pulver, welches nicht explodirt, sondern nur dekrepitirt; das andere setzt sich in haarförmigen weißen Krystallen ab, welche stark detoniren.

Außer diesen Doppelsalzen lassen sich auch noch einfache Doppelsalze darstellen, wenn man das Quecksilber oder Silber durch leichter oxydirbare Metalle, als sie sind, fället. Bis jetzt sind die folgenden näher untersucht worden.

Knallsaures Eisen. Man bereitet es, indem man das knallsaure Silber oder Quecksilber mit Wasser und Eisenfeilspänen kocht. Es bildet sich eine röthliche Auflösung, welche durch Abdampfen Krystalle von knallsaurem Eisen liefert.

Knallsaures Zink. Man erhält es durch Kochen des knallsauren Silbers oder Quecksilbers mit Zink und Wasser. Die erhaltene Auflösung liefert beim Abdampfen ein gelbes Pulver, welches minder heftig als das Knallquecksilber detonirt.

Knallsaures Kupfer. Es wird wie die Vorhergehenden bereitet. Das Kupfer muß fein zertheilt und im Ueberschusse genommen werden. Man filtrirt diese Flüssigkeit und dampft sie bei gelinder Wärme ab. Das Salz krystallisirt dann in schönen grünen Nadeln; zuweilen aber erhält man es auch als grünes Pulver. Wird es erhitzt, so explodirt es, aber minder stark als das Silbersalz, wobei man eine grüne Flamme bemerkt. Im Wasser löst es sich sehr schwierig auf. Mengt man schwefelsaures Kupfer mit dem Doppelfulminat von Natron und Silber, so bildet sich ein grüner Niederschlag, der knallsaures Natron-Kupfer ist. Dieses Salz explodirt nicht.

3266. Noch bleibt hinsichtlich der Kenntniß der einfachen knallsauren Salze viel zu wünschen übrig. Dasselbe ist auch der Fall mit den Produkten, welche aus der Einwirkung der Säuren auf die knallsauren Salze hervorgehen. Wir

verweisen in dieser Beziehung auf die Beobachtungen, welche Gay-Lussac und Liebig über diesen Gegenstand machten.

Gießt man Salzsäure nach und nach auf knallsaures Silber, welches im Wasser zerrührt ist, so entbindet sich viel Blausäure, allein man bemerkt in den Produkten weder Ammoniak noch Kohlensäure. Beobachtet man dabei ein genaues quantitatives Verhältniß und filtrirt dann, so hält die Flüssigkeit eine Säure zurück, welche Chlor, Kohlenstoff und Stickstoff enthält. Sie schmeckt stechend, röthet die Farben und wirkt nicht auf die Silbersalze. Wird sie mit einer Basis gesättigt, so färbt sie die Eisenoxydsalze dunkelroth. Der Luft ausgesetzt oder erhitzt, liefert sie Ammoniak, welches sich mit der nicht veränderten Säure verbindet. Mit Kali verbunden und zur Trockne abgedampft, giebt es Ammoniak, kohlensaures Kali und Chlorkalium.

Die Jodwasserstoffsäure verhält sich ebenso damit; es entbindet sich auch Blausäure und eine neue Säure wird gebildet, welche Jod enthält und die Eisenoxydsalze unmittelbar dunkelroth fällt.

Leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff durch Wasser, welches Knallsilber aufgelöst enthält, so bildet er Schwefelsilber und die Flüssigkeit hält eine neue Säure zurück, die Schwefel als Bestandtheil hat, der in diesem Falle Atom für Atom den Sauerstoff der Knallsäure ersetzt.

Sie schmeckt süßlich und röthet sogleich die Eisenoxydsalze. Durch Konzentriren wird sie nicht verändert, selbst nicht in der Wärme. Mit Kali bildet sie ein neutrales Salz, welches man bis zur Trockne abrauchen kann, ohne daß es eine Veränderung erleidet.

Die Fluorwasserstoffsäure wirkt nicht auf das Knallsilber.

Die Sauerkleesäure zersetzt das knallsaure Kupfer und Silber. Es bildet sich Blausäure und Ammoniak. Die Schwefelsäure liefert ähnliche Resultate.

Diese Thatsachen lehren uns zur Genüge, daß man durch ein noch gründlicheres Studium dieser neuen Säuren die Anordnung der Molekule der Knallsäure, worüber wir noch nicht im Klaren sind, gewiß noch näher kennen lernen wird.

Kapitel XI.

Vierfach Kohlenwasserstoff, oder Wasserstoffkohlenstoff. (Hydrogène quadricarboné. s. carbure d'hydrogène).

3267. Wir erinnern hier nur an den schon oben (§ 492) beschriebenen Körper, dessen Kenntniß, seitdem durch keine neue Thatsache bereichert wurde. Da er aber mit dem Methylen und Doppeltkohlenwasserstoff isomerisch ist, und da diese drei Körper die folgende merkwürdige Reihe bilden:

1 At. Methylen . . . . . = $C^4 H^4$ oder 4 Vol.
1 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff = $C^8 H^8$ desgl.
1 At. Vierfach Kohlenwasserstoff = $C^{16} H^{16}$ desgl.

Da ferner der Letztere den beiden andern auch seinem Verhalten nach sehr ähnlich ist, so schien es mir nicht unwichtig zu seyn, die Aufmerksamkeit der Chemiker ganz besonders auf das Studium neuer Eigenschaften hinzulenken, welche man mit Grund an ihm vermuthen darf.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Körper außer dem Chlorid und sauren Sulphat, welche Faraday schon dargestellt hat, noch Aetherverbindungen entweder mit den Wasserstoffsäuren oder den Sauerstoffsäuren bildet.

Man wird sie leicht erhalten, wenn man das saure Sulphat auf die sich hierzu eignenden Salze wirken läßt. Derselbe Körper wird wahrscheinlich auch Salze bilden, welche den Sulphovinaten und den aus diesen abgeleiteten Salzen ähnlich sind. Endlich ist es vielleicht möglich, durch die Einwirkung des Wassers oder der hydratischen Basen im Ueberschuß aus den also erzeugten Aethern Hydrate dieses Wasserstoffkohlenstoffs herstellen zu können.

Wenn diese Reihe von Körpern, wie ich hoffe, wirklich aufgefunden wird, so wird gewiß die Vergleichung dieser drei isomerischen Kohlenwasserstoffe ein ganz neues Licht auf die wichtigsten noch unerklärten Gegenstände der Molekular-Chemie werfen.

Kapitel XII.

Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff (Bicarbure d'hydrogène) und seine Verbindungen.

Mitscherlich, Ann. de Chim. et Ph. LVI, 318. u. dessen Lehrbuch, Bd. I, 661 2te Aufl. Peligot, Ann. de Chim. et Ph. LV, 59. u. Erdmann u. Schweigg.-Seidels J. III, 16.

3268. Diesen Körper erhielt Faraday zuerst, indem er ihn von mehreren andern Kohlenwasserstoffen abschied, die bei der Bereitung des Leuchtgases aus fetten Oelen gewonnen werden, welche man durch Erhitzung zersetzt. (§. 649.) Von der Bereitung und den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe war bereits oben (§ 494) die Rede, weshalb ich nicht darauf zurück komme; hier sollen nur allein die Verbindungen betrachtet werden, welche der Doppeltwasserstoffkohlenstoff mit verschiedenen Körpern bilden kann, ähnlich dem Doppeltkohlenwasserstoff und Methylen.

Der Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff, den Mitscherlich Benzin nennt, verbindet sich mit der gewöhnlichen konzentrirten Schwefelsäure. Bringt man ihn aber mit wasserfreier Schwefelsäure in Kontakt, so bildet sich im Gegentheil mit der einen Hälfte der Säure eine Verbindung. Diese wirkt auf den Doppeltwasserstoffkohlenstoff, erzeugt Wasser, das sich mit der andern Hälfte der Säure vereinigt, welche nun, sobald sie wasserhaltig geworden, frei bleibt und nicht weiter auf ein größeres zugegebenes Quantum Doppeltwasserstoffkohlenstoff reagirt. Durch diese Reaction erzeugen sich nach Mitscherlich drei verschiedene Verbindungen. Von zweien kennen wir das Verhalten noch nicht; die dritte ist von Mitscherlich näher untersucht und Benzinschwefelsäure genannt worden.

Will man diese Säure rein darstellen, so bringt man rauchende Schwefelsäure in eine Flasche und gießt unter beständigem Schütteln Doppeltwasserstoffkohlenstoff hinein, so lange die Säure noch davon aufzunehmen scheint. Während dieser Operation kühlt man die Flasche von Zeit zu Zeit ab, weil sie durch die Reaction sich erhitzt. Hierauf giebt man Wasser zur Säure und filtrirt, denn durch Zusatz von Wasser scheidet sich eine kleine Menge unlöslicher Substanz ab, deren Eigenschaften noch nicht näher bekannt sind. Die filtrirte Säure wird nun mit kohlensaurem Baryt gesättigt, wodurch benzinschwefelsaurer Baryt erzeugt wird, den man aufs Neue abfiltrirt. Da man den benzinschwefelsauren Baryt nur in krystallinischen Krusten erhalten würde, so fällt man die Auflösung ganz genau mit schwefelsaurem Kupfer, trennt den zu Boden fallenden Baryt, dampft ab bis zur beginnenden Krystallisation. Das benzinschwefelsaure Kupfer erhält man in schönen Krystallen.

Auf gleiche Weise kann man die Benzinsulphate von Zink, Eisen, Silber, Kali, Natron, Ammoniak und mehrerer anderer Basen bereiten und krystallisiren lassen.

Um die Säure isolirt darzustellen, zersetzt man das im Wasser aufgelöste Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Flüssigkeit wird hierauf bis zur Syrupkonsistenz abgedampft und giebt nun krystallinische Benzinschwefelsäure, die einer etwas höheren Temperatur nicht widerstehen kann.

Die Zusammensetzung dieser Säure wurde aus der Analyse des bei 180° getrockneten benzinschwefelsauren Kupfers gefunden. Sie wird, wie sie in den wasserfreien Salzen existirt, durch die Formel

$$C^{24} H^{10} S^2 O^5$$

ausgedrückt.

Aus dieser Analyse ergiebt sich, daß bei Entstehung dieser Säure zwei Atome Wasserstoff aus dem Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff sich mit einem Atom Sauerstoff aus der Schwefelsäure zu Wasser verbinden, welches aus der Verbindung tritt. Der Kontakt einer wasserfreien Säure mit Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff erzeugte also einen Körper, welcher zur Familie des Oxamides zu gehören scheint;

denn dieser Wasserstoffkohlenstoff verliert wie das Ammoniak Wasserstoff bei dieser Reaction, während zugleich die Schwefelsäure und die Sauerkleesäure, die zur Wasserbildung nöthige Sauerstoffmenge verlieren.

Nichts destoweniger aber muß man hier einen wesentlichen Unterschied machen, denn im Oxamid oder Benzamid sind die Mengen der zur Reaction gelangenden Säure und Basis von der Art, daß sich Neutralsalze bilden, indem sie der erzeugten Verbindung ein Atom Wasser abgeben. Auch können diese Körper sich nicht mit den Basen verbinden.

In der Benzinschwefelsäure würde die Zugabe von Wasser, angenommen daß dadurch die Zersetzung dieser Substanz bewirkt werden könnte, ein neues saures Salz erzeugen, so daß man wieder ein Atom Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff gegen je zwei Atome Schwefelsäure erzeugen würde. Dieser Umstand erklärt die sauren Eigenschaften dieses Körpers und die Fähigkeit desselben, sich mit den Basen zu verbinden. Die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung giebt Veranlassung die Aspartsäure und das Succinamid in diese letztere Klasse von Amiden neben die Benzinschwefelsäure zu stellen.

Benzinschwefelsaure Salze. (Benzosulfates.) Das benzinschwefelsaure Kupfer ist das einzige näher untersuchte Salz dieser Klasse; es bildet große Krystalle und besteht im wasserfreien Zustande aus

C^{24}	38,58
H^{10}	2,62
S^{2}	16,93
O^{5}	21,03
CuO	20,84
	100,00

Verbindung des Chlors mit Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff.

3269. Gießt man ein kleines Quantum Doppel-Wasserstoffkohlenstoff in eine mit trocknem oder feuchtem Chlorgas gefüllte Flasche und stellt diese an einen dunkeln Ort, so scheinen die Stoffe nicht aufeinander zu wirken. Setzt man aber die Flasche den Sonnenstrahlen aus, so sieht man

bald dicke Nebel in derselben erscheinen, es entwickelt sich viel Wärme und nach einigen Minuten verschwindet alles Chlor und die Reaction ist beendigt. Die Flasche ist nun mit durchsichtigen weißen zerreiblichen Krystallen ausgekleidet, wenn nicht das Chlor im Ueberschuß vorhanden war. Mittelst Wasser, welches diese Krystalle nicht auflöst, kann man sie leicht von den Gefäßwänden abnehmen.

Wird Chlor im Ueberschuß angewendet, so bilden sich diese Krystalle zwar auch noch, aber sie sind dann mit einer andern halbfesten, zähen fadenziehenden Substanz imprägnirt, welche orangefarben ist und wahrscheinlich mehr Chlor enthält als die vorherbeschriebene; es bildet sich bei dieser Reaction auch viel Salzsäure.

Das krystallisirte Chlorid, welches bis jetzt allein untersucht worden ist, löst sich nicht im Wasser, dagegen aber bei Mitwirkung der Wärme leicht im Alkohol; noch leichter auflöslich ist es im Schwefeläther, der es beim freiwilligen Abdunsten in glänzenden Blättern zurückläßt. Es ist schmelzbar und erstarrt wieder, nachdem es geschmolzen, bei 50°. Bei ungefähr 150° kocht es und destillirt über ohne einen Rückstand zu hinterlassen, obschon der Geruch, den es unter diesen Umständen zeigt, auf eine leichte Veränderung hinzudeuten scheint.

Nach Peligot ist es zusammengesetzt aus

C^6	229,56	—	25,16
H^3	18,76	—	2,00
Ch^4	663,96	—	72,78
	912,28		100,00

und ist sonach eine Verbindung von Chlor mit Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff.

Kapitel XIII.

Naphthalin und seine Verbindungen. — Paranaphthalin.

In diesem Kapitel vereinigen wir zwei durch Feuer erzeugte Produkte, welche, wie ihr Name schon ausdrückt, gleiche Zusammensetzung haben. Der erste, bei Weitem interessantere Körper ist schon vielfach untersucht worden, demungeachtet aber besitzen wir noch keine vollkommen genügende Kenntniß von demselben. Der zweite Körper ist bis jetzt noch wenig untersucht worden.

Naphthalin.

Garden, Thoms. Ann. XV, 74. — Kidd, Philos. Trans. 1821. u. Schweigg. J. XXXIV, 426. — Ure, Phil. Trans. 1822, 473. — Chamberlain, Ann. of. Philos. VI, 135. u. Pogg. Ann. VII, 106. — Faraday, Ann. de Ch. et Ph. XXXIV, 164. und Schweigg. J. IIIL, 355, u. 459. — Laurent, Ann. de Ch. et Ph. IL, 214. u. LII, 75. — Oppermann, Pogg. Ann. XXIII, 302. — Liebig u. Wöhler, Pogg. Ann. XXIV, 167. Dumas, Schweigg.-Seidels J. LX, 73. — Reichenbach, ebendas. LXI, 175. — Broke, Buchners Rep. XXXVIII, 268. — Connell, Schweigg.-Seidels J. LXVI, 104. — Peligot, Erdm. u. Schw.-Seidels J. III, 20. —

3270. Das Naphthalin ist schon früher (§. 499) als ein ausgezeichneter Kohlenwasserstoff betrachtet worden. Hier beschränken wir uns also darauf, sein Verhalten noch näher kennen zu lernen, ohne das früher Gesagte zu wiederholen.

Das Naphthalin schmilzt bei 79° und kocht bei 212°. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist nach Versuchen 4,528; die Rechnung aber giebt 4,488. Jedes Dampfvolum enthält zehn Volume Kohlenstoff und vier Volume Wasserstoff.

Da das Naphthalin eine ähnliche Rolle wie der Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff oder der Doppelt-Kohlenwasser-

stoff spielt, so braucht man nur vier Volume dieses Körpers zu nehmen, um das chemische Aequivalent desselben zu bekommen. Diese Substanz ist demnach zusammengesetzt aus

40 At. Kohlenstoff . .	1530,40	oder	93,9
16 At. Wasserstoff . .	100,00		6,1
1 At. Naphthalin . .	1630,40		100,0

Ueber die Bildung des Naphthalins wurden mehrere Versuche angestellt.

Als Reichenbach Steinkohle bei gelindem Feuer destillirte, konnte er kein Naphthalin in den erhaltenen Produkten finden. Der Holztheer, so wie auch das brenzliche Oel, das man bei Destillation thierischer Stoffe erhält, lieferten ihm ebenfalls kein Naphthalin. Dagegen gaben alle diejenigen Körper Naphthalin, welche bis zur Rothglut erhitzt worden. Er glaubt deshalb, daß selbst der Alkohol diese Substanz liefern dürfte, wenn man ihn im Feuer zersetzen würde, so wie überhaupt alle organischen Körper, wenn sie der Rothglut ausgesetzt werden. Auch im Kienruß fand Reichenbach Naphthalin.

Laurent suchte die Bereitung desselben zu vereinfachen. Er beobachtete, daß der etwas alt gewordene Steinkohlentheer schon bei einfacher Destillation Naphthalin liefert. Zu dem Ende läßt man den Theer an der Luft so lange kochen, bis er sein Wasser abgegeben hat, dann destillirt man ihn aus einer mit Vorstoß versehenen Retorte, die eine gläserne Vorlage hat.

Das erste Produkt ist ein gelbliches Oel, welches an der Luft schwarz wird und viel Naphthalin absetzt, wenn man es bis 10 oder 12° unter Null abkühlt.

Das Zweite, welches mehr Naphthalin enthält, erstarrt von selbst.

Das dritte Produkt ist klebrig, orangefarben und sehr reich an Paranaphthalin.

Das letzte enthält außerdem eine noch wenig untersuchte Substanz, welche Realgarfarbe hat, schmelzbar ist und schon von Colin und Robiquet bei der Destillation des Bernsteinäthers beobachtet worden ist.

Dieses anfangs erhaltene Oel liefert das Naphthalin. Es muß langsam wiederholt destillirt und die letzten Pro-

dukte abgesondert aufgefangen werden, welche beim Erkalten Naphthalin in beträchtlicher Menge liefern. Um dieses zu reinigen, braucht man es nur zweimal in Alkohol aufzulösen und die Krystalle jedesmal zwischen Leinwand auszudrücken.

Laurent bemerkt ferner noch, daß wenn das naphthalinhaltige Oel einige Zeit der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wird, noch mehr als zuvor von demselben liefert; ohne Zweifel verändert also das Chlor eines der Oele, welche das Naphthalin aufgelöst erhalten.

Wirkung des Broms auf das Naphthalin.

3271. Gießt man einige Tropfen Brom auf das Naphthalin, so findet augenblicklich eine sehr lebhafte Reaction statt, das Gemenge erwärmt sich, es entbindet sich Bromwasserstoffsäure und ein öliges Produkt entsteht, welches nach Laurent ungefähr enthält:

		Durch den Versuch gefunden
40 At. Kohlenstoff . .	49,6	50,9
13 At. Wasserstoff . . .	2,6	2,9
3 At. Brom . . .	47,8	46,2
	100,0	100,0

Dieses Oel ist offenbar ein Gemenge oder vielleicht eine Verbindung von zwei Körpern und sollte zur Formel $C^{40} H^{14} Br^2 + C^{40} H^{12} Br^4$ haben. Die erste dieser Verbindungen ist noch nicht für sich allein dargestellt worden; dagegen erhält man die zweite auf verschiedene Art leicht rein und krystallisirt, besonders wenn man das erwähnte Oel destillirt. Man erhält Bromwasserstoffsäure, ein bromhaltiges Oel, Kohle und gegen das Ende der Destillation die Krystalle der erwähnten Verbindung.

Diese Krystalle bilden sich noch leichter, wenn man Brom im Ueberschuße nach und nach auf Naphthalin einwirken läßt. Es findet ein starkes Aufbrausen statt, welches von Bromwasserstoffsäure herrührt, die sich entwickelt; die anfangs flüssig gewordene Masse erstarrt später. Löst man dieses Produkt in Alkohol auf und läßt es nachher krystallisiren, so erhält man prismatische sechsseitige Nadeln. Nachdem es also gereinigt worden, ist es weiß, geruchlos, im

Wasser unlöslich, verflüchtigt sich unzersetzt und schmilzt bei 59°, indem es beim Erkalten wieder erstarrt.

Im Alkohol und Aether ist es sehr auflöslich. Erhitzt man es auf Platinblech, so verbrennt es mit rußender Flamme, verlischt aber wieder, sobald man die darunter befindliche Lampe wegnimmt. Die Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an, aber in der Siedhitze verändert sie es. Die Schwefelsäure wirkt nur schwach darauf ein, schwärzt es aber, wenn es damit gekocht wird. Mit Kalium gelinde erhitzt, zersetzt es dieses nach und nach, bildet Bromkalium und wahrscheinlich einen neuen Wasserstoffkohlenstoff. Bei sehr rascher Erhitzung wirkt das Kalium ganz zerstörend, wenn die Temperatur bis zur Rothglut steigt; dabei setzt sich Kohle ab.

Bei gelinder Erhitzung löst sich der Schwefel in diesem Körper auf, in höherer Temperatur zersetzt es derselbe.

Diese Verbindung enthält

40 At. Kohlenstoff .	42,9
12 At. Wasserstoff .	2,1
4 At. Brom . . .	55,0
	100,0

Chlor wirkt in der Kälte nicht auf diesen Körper; in der Wärme aber treibt es die 4 Atome Brom und 4 At. Wasserstoff aus, um eine krystallinische Verbindung von $C^{40} H^{8} Ch^{8}$ zu bilden, die weiter unten erwähnt werden wird.

Es scheint also, daß das Brom wenigstens zwei Verbindungen mit dem Naphthalin bilden kann, und beide entstehen nach den oben angedeuteten Regeln der Substitution. Man hat demnach

$$C^{40} H^{16} + Br^{8} = C^{40} H^{12} Br^{4} + H^{4} Br^{4}$$
$$C^{40} H^{16} + Br^{6} = C^{40} H^{18} Br^{3} + H^{3} Br^{3}$$

Aus der Einwirkung des Chlors auf das Naphthalin werden wir sehen, daß ein gründlicheres Studium der Bromverbindungen zu noch verwickelteren Resultaten führen könnte.

Wirkung des Chlors auf das Naphthalin.

Laurent, Pogg. Ann. XXIX, 77.

3272. Chloronaphthalos. (Chloronaphtalose.) Läßt man Chlor auf das Naphthalin einwirken, so wird es flüssig, erhitzt sich und Salzsäure wird frei.

Bald darauf erstarrt die Substanz und die Reaction hört auf; um sie wieder herzustellen, muß man das Produkt erhitzen und die Röhre, aus welcher das Chlor tritt, in die Flüssigkeit tauchen, und so lange dieß Gas hineinströmen lassen, bis alle Salzsäureentbindung aufhört.

Nach Laurent erhält man ein Produkt, welches beim Erkalten zur krystallinischen Masse erstarrt. Man reinigt es, indem man es wiederholt im Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Man erhält es so in langen nicht näher bestimmbaren Nadeln, wenn die Krystallisation schnell vor sich geht. Krystallisirt es sehr langsam, so sind die Krystalle schiefe und geschobene Prismen.

Das Chloronaphthalos ist weiß, geruchlos, ohne Geschmack und zerreiblich. Es schmilzt bei 126°, und bei starker Erhitzung destillirt es unverändert über; die Dämpfe verdichten sich zu feinen Nadeln. Auf einem Papierstreifen erhitzt, verbrennt es mit grüner rußender Flamme.

Die Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure greifen es nicht an. Man kann es schmelzen und selbst verflüchtigen mit Kalihydrat, ohne daß es eine Veränderung erleidet.

In der Dunkelrothglut wird es vom Kalk zersetzt, es bildet sich dann Chlorcalcium und eine Ablagerung von Kohle. Auch das Kalium zersetzt diese Substanz unter Lichtentwicklung und Kohlenablagerung.

Diese Verbindung enthält

40 At.	Kohlenstoff .	45,6
8 At.	Wasserstoff .	1,5
8 At.	Chlor . . .	52,9
		100,0

Es wird nach folgender Reaction erzeugt:

$$C^{40} H^{16} + Ch^{16} = C^{40} H^{8} Ch^{8} + Ch^{8} H^{8}$$

in welcher man eine neue Anwendung der Substitutionstheorie findet.

Chloronaphthales. (Chloronaphtalèse.) Behandelt man das Naphthalin mit Chlor, so erhält man aus der flüssig gewordenen und wieder erstarrten Masse ein Produkt, das, wenn es mit Kali zusammengebracht wird, das Chloronaphthales liefert. Man bringt zu dem Ende dieses Produkt

in eine Retorte mit einer ſtarken Auflöſung von Aetzkali in Alkohol und erwärmt gelinde, indem man den in die Vorlage übergehenden Alkohol mehrere Male rekohobirt. Gießt man etwas Waſſer auf den Rückſtand, ſo bemächtigt ſich dieſes des Kaliüberſchuſſes und des Chlorkaliums; es ſetzt ſich ein Oel ab, das man aufs Neue durch eine Kaliöſung in Alkohol auf gleiche Weiſe behandelt. Man fällt es endlich durch Waſſer und dekantirt es. Nach einigen Stunden erſtarrt es zu einer weißen perlmutterglänzenden Maſſe, welche ſchmelzbar und flüchtig iſt und durch Sublimation kryſtalliniſch erhalten werden kann: es iſt dieſe das Chlornaphthales. Sollte es noch nicht ganz rein ſeyn, ſo kryſtalliſirt man es in Alkohol oder Aether um, indem man die Auflöſungen einer Kälte von einigen Graden unter Null ausſetzt.

Wenn es rein iſt, ſo ſchmilzt es bei 28 bis 30°, kann aber lange, ſelbſt bei niedriger Temperatur noch flüſſig bleiben. Es iſt geruchlos, im Alkohol und Aether auflöslich. Die Säuren, das Kalium, die Alkalien wirken darauf wie auf das vorhergehende Produkt ein. Es ſcheint zu beſtehen aus:

40 At.	Kohlenſtoff .	61,4
12 At.	Waſſerſtoff .	3,0
4 At.	Chlor . . .	35,6
		100,0

und iſt ſonach das Produkt der Reaction:

$$C^{40} H^{16} + Ch^8 = C^{40} H^{12} Ch^4 + H^8 Ch^8$$

was ganz mit der Theorie der Subſtitutionen übereinſtimmt.

Man kann auch eine der vorigen ähnliche oder iſomeriſche Subſtanz mittelſt deſſelben Produktes erhalten, nämlich aus dem Körper, welcher erſtarrt, wenn man das Naphthalin mit Chlor behandelt. Allein anſtatt nachher Kali darauf einwirken zu laſſen, zerſetzt man es durch eine langſame Deſtillation; es entbindet ſich Salzſäure, etwas Kohle bleibt zurück und in der Vorlage erhält man ein neues, mit einem Oel gemengtes Produkt. Da ein Theil der, der Deſtillation unterworfenen, Subſtanz ſich verflüchtigt hat, ſo muß man das Gemenge einer neuen Deſtillation unterwerfen. Preßt man das zuletzt erhaltene Produkt zwiſchen Papier aus, und läßt es

aus der mittelst Alkohol bereiteten Auflösung krystallisiren, so erhält man endlich eine reine Substanz, welche in Nadeln mit rhomboidaler Grundfläche krystallisirt. Sie gleicht übrigens dem Chloronaphthales, mit dem es auch der Zusammensetzung nach übereinstimmt; dagegen schmilzt sie erst bei 44°, weshalb man sie leicht von diesem wird scheiden können, vorausgesetzt, daß man es mit reinen Substanzen zu thun hat.

Ueberchloronaphthales. (Perchloronaphtalèse.) Behandelt man das vorhergehende, durch Einwirkung des Feuers erzeugte Produkt mit einem Strom trocknen Chlorgases bei gewöhnlicher Temperatur, so verbindet sich dieses Gas mit ihm, ohne daß sich Salzsäure dabei entbindet und bildet damit eine starre Verbindung, von welcher man jede Spur Oel abscheidet, indem man sie mit etwas kaltem Aether wäscht. Wird der beim Waschen bleibende Rückstand in Aether aufgelöst, so krystallisirt er daraus wieder beim Erkalten in kleinen starkglänzenden Prismen mit rhomboidaler Basis.

Das Ueberchloronaphthales ist farblos, unlöslich im Wasser, wenig auflöslich im Alkohol, löst sich dagegen etwas mehr im Aether auf. Es schmilzt bei 141° und erstarrt wieder beim Erkalten zur blättrigen Masse. Man kann es destilliren, ohne daß es dadurch eine Veränderung erlitte. Gegen die Reagentien verhält es sich wie das Chloronaphthales.

Es enthält

40 At. Kohlenstoff .	25,4
12 At. Wasserstoff .	1,2
20 At. Chlor . . .	73,4
	100,0

Es besteht dasselbe sonach aus einem Atom Chlornaphthales und aus 16 Atomen Chlor.

3273. Chlornaphthalin. So nennen wir das feste Produkt, welches sich bildet, wenn man das Naphthalin mit Chlor behandelt, ohne es jedoch zu erwärmen. Man erhält es anfangs unrein noch mit etwas Naphthalin oder mit einem in kaltem Aether leicht löslichen Oel gemischt. Das starre Chlorid bleibt als weißes krystallinisches Pulver zurück; löst

man dieses im Aether auf, so kann man es in blättrige rhomboidale Krystalle verwandeln. Es besitzt einen sehr starken Geruch.

Diese Verbindung schmilzt bei ungefähr 160°, läßt sich nicht unverändert destilliren, verflüchtigt sich aber in einer offnen Röhre ohne eine Zersetzung zu erleiden. Im Wasser ist es unlöslich, im Alkohol wenig löslich, dagegen auflöslicher im Schwefeläther. Die kochende Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es. Das Kali entzieht ihm Salzsäure; durch Kalium wird es gänzlich zersetzt.

Es besteht aus:

40 At. Kohlenstoff .	45,0
16 At. Wasserstoff .	2,9
8 At. Chlor . . .	52,1
	100,0

Da diese Chlorverbindung, wenn sie mit Kali destillirt wird, sich unter Verlust von $H^4 Ch^4$ in $C^{40} H^{12} Ch^4$ verwandelt, so ist klar, daß man sie als eine Verbindung von Salzsäure und Naphthales betrachten kann. Man kann sonach die beiden Formeln

$$C^{40} H^{16} Ch^8 = C^{40} H^{12} Ch^4 + H^4 Ch^4$$

annehmen. Die letztere stimmt besser mit den Gesammterscheinungen überein. Sie bietet noch den Vortheil dar, daß man sich auf eine sehr einfache Weise von der Zusammensetzung des liquiden Produktes Rechenschaft geben kann, welches sich stets bildet, wenn das Chlor auf das Naphthalin zu reagiren beginnt. Dieses Produkt ist sehr schwierig vom vorigen oder vom nicht angegriffenen Naphthalin ganz rein abzuscheiden. Löst man es jedoch im Aether auf, so bleibt der größere Theil des festen Chlorids zurück; erhält man es dann einige Stunden lang in einer Temperatur von 60°, so verliert es sein Naphthalin zum Theil. Löst man es im Alkohol auf und läßt es wieder daraus absetzen, so bemerkt man, daß das feste Chlorid zuerst niederfallen will, dann kommt das ölige Chlorid und zuletzt das Naphthalin. Wird es auf diese Weise wiederholt gehörig behandelt, so erhält man ein hinreichend reines Produkt. Das also gereinigte Chlorid enthält:

40 At. Kohlenstoff . .	60,9
16 At. Wasserstoff .	3,9
4 Chlor	35,2
	100,0

Diese Zusammensetzung läßt sich auch gleich gut durch $C^{40} H^{14} Ch^2 + H^2 Ch^2$ ausdrücken. Es steht daher zu vermuthen, daß man durch die Behandlung dieses Produktes mit Kali die Verbindung $C^{40} H^{14} Ch^2$ erhalten würde.

Zum Schlusse wollen wir übrigens bemerken, daß hinsichtlich der Analyse dieser beiden letzten Körper noch ein Zweifel sich aufdrängt, denn die Formel giebt etwas mehr Wasserstoff an, als bei der Analyse gefunden wurde. Da die noch nicht bekannt gemachte Arbeit Laurent's, aus der wir alle diese Thatsachen entnehmen, zeigt, daß das Naphthalin so viele Verbindungen zu bilden fähig ist, so liegt darin eine Aufforderung, die Wirkung des Chlors auf andere Kohlenwasserstoffe gründlich zu studiren.

Schwefelnaphthalinsäure. (Acide sulphonaphtalique).

Faraday, Ann. de Chim. et Ph. XXXIV, 164. Poggend. Ann. VII, 104. XV, 295. u. XXIII, 302. — Liebig u. Wöhler, ebendas. XXIV, 169.

3274. Diese Säure wurde von Faraday entdeckt. Um sie zu bereiten, bringt man gleiche Theile Naphthalin und Schwefelsäure in einen Kolben; man erhitzt gelinde bis die Masse flüssig wird und schüttelt nun eine halbe Stunde lang um. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser, welches sich der Schwefelnaphthalinsäure bemächtigt. Die Auflösung wird hierauf filtrirt und durch kohlensauren Baryt neutralisirt. Man erhält so ein leicht lösliches Barytsalz und einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt nebst einem andern wenig löslichen Barytsalz. Filtrirt man die Flüssigkeit und süßt den Rückstand mit kochendem Wasser aus, so wird dieses letztere Salz endlich wieder aufgelöst.

Um die Säure zu erhalten, welche das in der Kälte lösliche Barytsalz konstituirt, giebt man zur Auflösung desselben

gerade so viel Schwefelsäure als zur Fällung des Barytsalzes erforderlich ist, und konzentrirt dann die filtrirte Flüssigkeit unter dem Rezipienten der Luftpumpe über einem Gefäße mit Schwefelsäure.

Die Schwefelnaphthalinsäure ist eine farblose krystallinische harte und spröde Masse, welche keinen Geruch hat, aber bitterlich sauer hintennach metallisch schmeckt. Sie schmilzt noch unter 100° und krystallisirt wieder beim Erkalten.

In einem Destillirapparat noch stärker erhitzt, färbt sie sich roth, giebt Wasser und Schwefelsäure. Steigert man die Temperatur noch weiter, so wird die Säure braun und giebt etwas unverändertes Naphthalin; zuletzt färbt sie sich schwarz und entbindet etwas schweflichte Säure und Naphthalin; allein der kohlige Rückstand, wenn gleich er bis zur Rothglut erhitzt wird, enthält noch immer Schwefelnaphthalinsäure, welche man mittelst Wasser ausziehen kann.

Im Kontakte mit der Luft erhitzt, entzündet sich die krystallisirte Säure und brennt mit rußender Flamme. Sie ist sehr zerfließlich und löst sich in allen Verhältnissen im Wasser auf. Auch im Alkohol, Terpentinöl und Olivenöl löst sie sich auf.

3275. Schwefelnaphthalinsaure Salze (Sulphonaphtalates.) Sie sind alle im Wasser löslich und die meisten lösen sich auch im Alkohol auf. Sie haben einen bittern fast metallischen Geschmack, entzünden sich leicht und brennen mit Flamme. Erhitzt, verlieren sie ihr Krystallisationswasser, liefern dann Naphthalin und zuletzt schweflichte Säure und Kohlensäure; in der Retorte bleibt eine Kohlenmasse zurück, welche ein Sulphat oder ein Schwefelmetall enthält, je nach der Natur der Basis und der zur Zersetzung des Salzes angewandten Temperatur.

Man kann diese Salze auch aus nicht gereinigter Säure bereiten; man braucht dann nur die Säure mit der Basis zu sättigen, dann zur Trockne abzudampfen und den Rückstand durch Alkohol zu behandeln, der das schwefelnaphthalinsaure Salz auflöst und das Sulphat zurückläßt.

Schwefelnaphthalinsaures Kali. Es krystallisirt in zarten perlmutterglänzenden und fettig anzufühlenden Na-

deln. An der Luft verändert es sich nicht, ist wenig löslich im Wasser und erleidet durch Kochen seiner Auflösung keine Veränderung. Während des Abdampfens effloreszirt es über den Rand des Gefäßes heraus.

Schwefelnaphthalinsaures Kali. Es gleicht dem vorhergehenden; sein metallischer Geschmack aber ist noch ausgezeichneter als der anderer schwefelnaphthalinsaurer Salze oder selbst als der der Säure.

Schwefelnaphthalinsaures Ammoniak. Es krystallisirt in zarten, an der Luft unveränderlichen Nadeln; während des Abdampfens wird es sauer; erhitzt man es, so geräth es in Fluß, verkohlt und entzündet sich und hinterläßt nach dem Verbrennen eine Kohle, welche saures schwefelsaures Ammoniak enthält.

Schwefelnaphthalinsaurer Baryt. Es existiren, wie bereits oben erwähnt worden, zwei Barytsalze. Das leicht lösliche krystallisirt durch freiwilliges Verdunsten in äußerst feinen Nadeln; durch Erkalten einer heißen Auflösung erstarrt es zu einer körnigen weichen Masse. An der Luft ist es unveränderlich; erhitzt man es aber, so entzündet es sich und brennt mit heller rußender Flamme. Bei der Destillation gibt es kein Wasser und kann bis auf 260° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Steigert man die Temperatur noch höher, so sublimirt sich anfangs etwas Naphthalin, dann eine theerartige Substanz, begleitet von Kohlensäure und schweflichter Säure und es bleibt in der Retorte schwefelsaurer Baryt, Schwefelbarium nebst Kohle zurück. Im Wasser und im Alkohol löst es sich leicht auf, ist aber im Aether unlöslich. Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein, ebenso wenig wie Königswasser von mittlerer Stärke.

Faraday, Liebig und Wöhler haben dieses Salz analysirt und folgende Resultate erhalten.

	Faraday.	Liebig u. Wöhler.
Baryt	27,57	26,58
Schwefelsäure .	30,17	27,84
Kohlenstoff . .	41,90	43,40
Wasserstoff . .	2,87	2,86
	102,51	100,68

Wahrscheinlich ist die Schwefelnaphthalinsäure der Benzinschwefelsäure ähnlich und hat die Formel $C^{40} H^{14} S^2 O^5$. In diesem Falle würde das fragliche Barytsalz enthalten

1 At. Baryt	27,5
40 At. Kohlenstoff . . .	44,0
14 At. Wasserstoff	2,5
1 At. Unterschwefelsäure .	26,0
	100,0

Dieser Gegenstand erheischt neue Untersuchungen, mit denen Mitscherlich sich beschäftigt.

Der minder im Wasser auflösliche schwefelnaphthalinsaure Baryt läßt sich leichter als der vorhergehende in regelmäßigen Krystallen darstellen; man braucht nur die Flüssigkeit, welche man durch Auslaugen mit heißem Wasser erhält, abzudampfen; allein diese Methode liefert wenig. Etwas mehr erhält man, wenn man das Naphthalin in seinem doppelten Volum Schwefelsäure auflöst und dieß Gemenge so stark erhitzt, als es dasselbe, ohne sich zu schwärzen, vertragen kann; hierauf wird die Auflösung mit Wasser und kohlensauren Baryt behandelt. Dieses Salz bildet kleine farblose prismatische Krystalle, welche fast ganz geschmacklos sind. Vom Vorhergehenden unterscheidet es sich nicht nur durch seine geringere Löslichkeit, sondern auch dadurch, daß es nicht mit Flamme brennt, wenn man es an der Luft erhitzt; es fängt Feuer und glimmt wie Schwamm. Es ist in der Wärme löslicher als bei gewöhnlicher Temperatur. Der Alkohol löst nur wenig davon auf. Im Feuer liefert es dieselben Produkte wie das vorige.

Schwefelnaphthalinsaurer Strontian. Er krystallisirt, ist an der Luft unveränderlich und brennt mit Flamme, die nicht roth gefärbt ist.

Schwefelnaphthalinsaurer Kalk. Dieses Salz krystallisirt sehr schwierig.

Schwefelnaphthalinsaure Magnesia. Sie setzt sich unter günstigen Umständen in regelmäßigen Krystallen ab.

Außerdem bildet die Schwefelnaphthalinsäure krystallisirbare Salze mit Manganoxydul und Zink-, Blei-, Nickel- und Kupfer-Oxyd. Sie löst das Quecksilber-

oxydul auf und diese Auflösung trocknet zu einer salzigen weißen Masse ein, welche zersetzt wird, wenn man sie durch Wasser oder Alkohol behandelt, wodurch ein gelbes basisches Salz zu Boden fällt. Ferner löst sie auch das Quecksilberoxyd auf und giebt mit ihm ein gelbliches zerfließbares Salz. Auch das Silberoxyd löst sie auf; die gesättigte Auflösung ist braun und fast neutral; dem freiwilligen Verdampfen überlassen, giebt sie ein krystallisirtes farbloses und glänzendes Salz, das an der Luft sich nicht verändert. Kocht man die wässerige Auflösung dieses Salzes, so färbt sie sich dunkel, und setzt eine unlösliche schwarze Masse ab, während die filtrirte Flüssigkeit durch Abdampfen ein gelbes noch nicht näher untersuchtes Salz liefert.

Paranaphthalin. (Paranaphtaline.)

J. Dumas u. Laurent, Ann. de Ch. et Ph. L, 187. u. Schw. Seidels J. LXVI, 73. — Reichenbach, Pogg. Ann. XXVIII, 498.

3275 b. Das Paranaphthalin ist ein steter Begleiter des Naphthalins im Steinkohlentheer. Man bereitet es wie das Naphthalin, indem man diesen Theer destillirt; diese Destillation wird in vier verschiedene Zeiträume abgetheilt, wodurch man verschiedene Produkte erhält.

Das erste Produkt ist eine ölige Substanz, welche noch viel reines Naphthalin liefert.

Das zweite Produkt ist ebenfalls ölig, es giebt aber zugleich Naphthalin und Paranaphthalin, welche beide man durch Alkohol voneinander scheiden kann.

Das dritte Produkt ist klebrig; es enthält fast nur Paranaphthalin, allein dieses ist durch eine klebrige Substanz verunreinigt, welche nur sehr schwierig davon abgeschieden werden kann.

Das letzte Produkt endlich unterscheidet sich vom vorigen nur dadurch, daß es noch eine röthlichgelbe Substanz enthält, welche sich am Ende aller Destillation dieser Art zeigt.

Um das Paranaphthalin aus dem zweiten dieser Produkte abzuscheiden, darf man es nur bis auf 10° unter Null erkälten; es setzt sich dasselbe dann in krystallinischen Körnern

ab, welche man auf Leinwand bringt, auspreßt und hierauf mit Alkohol behandelt, welcher den Rest der öligen Substanz, so wie das Naphthalin auflöst und dagegen fast alles Paranaphthalin zurückläßt. Man destillirt dieses sodann zwei bis dreimal, und erhält es so ganz rein.

Das dritte und vierte Produkt werden verschieden behandelt. Man löst sie in der kleinst möglichen Menge Terpentinöl auf und setzt die Auflösung einer Kälte von 10° unter Null aus. Das Paranaphthalin krystallisirt und kann leicht durch Pressen zwischen Leinwand von dem Lösungsmittel gesondert werden. Man wäscht es hierauf mit Alkohol und reinigt es vollends durch Destillation.

Das also gereinigte Paranaphthalin schmilzt erst bei 180°, während das Naphthalin bei 79° flüssig wird. Es kocht erst bei einer Temperatur, welche 300° übersteigt, während das Naphthalin schon bei 212° kocht. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist 6,732.

Das Paranaphthalin ist im Wasser unlöslich, löst sich kaum im Alkohol, selbst im kochenden nicht auf und unterscheidet sich dadurch vom Naphthalin, welches sich reichlich im warmen Weingeist auflöst.

Der Aether verhält sich wie der Alkohol. Das beste Lösungsmittel für diese Substanz ist das Terpentinöl.

Die Schwefelsäure löst das Paranaphthalin auf und färbt sich dadurch schmutzig grün.

Die Salpetersäure greift es an, und es bildet sich eine Menge salpetriger Dämpfe, wobei zuletzt ein Rückstand bleibt, der sich wenigstens zum Theil in unregelmäßig geformten Nadeln sublimirt.

Die Zusammensetzung des Paranaphthalins ist sehr merkwürdig, denn sie ist der des Naphthalins ganz gleich; bei Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes findet man, daß drei Volume Naphthalin nur zwei Volume Paranaphthalin repräsentiren. Diese Verdichtung stimmt auch ganz mit dem Unterschiede in der Flüchtigkeit überein, welche zwischen beiden Substanzen existirt. Das Paranaphthalin, welches eine geringere Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit als das Naphthalin besitzt, ist auch mehr verdichtet als dieses, oder mit andern

Worten, sein Dampf hat ein größeres spezifisches Gewicht. Dieses Verhältniß zwischen Flüchtigkeit und Kondensation der Atome scheint ziemlich allgemein statt zu finden. *)

Idrialin. (Idrialine).

Payssé, Ann. de Chim. IXC, 201. — J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. L, 193 u. Schweigg.-Seidels J. LXVI, 73.

3276. Ich bin genöthigt, aus Mangel an hinreichender Auskunft eine von Payssé beobachtete Substanz hierher zustellen, welche mir dem Paranaphthalin ganz ähnlich zu seyn schien.

Diese Substanz wird aus einem steinkohlen-ähnlichen Mineral aus den Queckſilberminen von Idria gewonnen. Seine braune Farbe und die Produkte die es bei der Destillation liefert, lassen es übrigens leicht von der Steinkohle unterscheiden. Um das Idrialin daraus abzuscheiden, zerstößt man es, bringt es in eine tubulirte Retorte, deren fast senkrecht gestellter Hals in ein langes und enges Probirglas hineinreicht; in die Retorte läßt man nun einen Strom Kohlensäure gehen. Erhitzt man jene allmählig, so schmilzt das Mineral, kocht endlich und liefert Queckſilberdämpfe und bald erscheint viel Idrialin in Form sehr leichter Blättchen. Setzt man die Operation so lange fort, bis die Retorte schmilzt, so entbindet sich auch fortwährend noch Idrialin, ohne daß die geringste Spur von Bitumen, Oel oder Wasser erscheint.

Um das Idrialin vom Queckſilber zu reinigen, welches sich in den Flocken desselben fein zertheilt findet, löst man es in ganz reinem kochenden Terpentinöl auf. Beim Erkalten setzt sich das Idrialin so schnell ab, daß die Flüssigkeit beinahe augenblicklich erstarrt. Es kann sodann durch Filtriren und Pressen zwischen doppeltem Fließpapier vom Oel abgesondert werden.

Das Idrialin ist, wie bereits erwähnt, flüchtig, allein verändert sich leicht, denn wenn man es destillirt, verliert

*) Reichenbach hält das Paranaphthalin für keine eigenthümliche Substanz, sondern glaubt, es sey ein unreines Naphthalin. (Pogg. Ann. XXVIII, 506.)

A. u. E.

es wenigstens neun Zehntel am Gewichte, selbst wenn man im luftleeren Raum operirt. Im Wasser ist das Idrialin unlöslich und löst sich kaum im kochenden Alkohol und Aether. Das einzige Auflösungsmittel dafür ist kochendes Terpentinöl.

Die Schwefelsäure äußert eine äußerst merkwürdige Wirkung auf dasselbe und schon die geringsten Spuren dieser Substanz können durch sie entdeckt werden. Erhitzt man nämlich Idrialin damit, so wird es von dieser Säure aufgelöst, welche sich schön indigblau dadurch färbt.

Die Zusammensetzung des Idrialins wird durch 3 Atome Kohlenstoff und 1 At Wasserstoff repräsentirt, wenn anders die Analyse, welche mit einer kleinen Menge angestellt worden, als genau betrachtet werden kann.

Diese Substanz ist schon gebildet in dem Quecksilbererz vorhanden; dieß beweist die Leichtigkeit, mit der sie sich ganz rein daraus entbindet, und auch weil das Terpentinöl oder der Alkohol eine gewisse Menge davon auflöst, wenn man das pulverisirte Mineral in der Wärme damit behandelt.

Noch kennen wir diese Substanz nicht genau genug, was von der Seltenheit des Minerals herrührt, aus welchem diese Substanz gewonnen wird, denn ich hatte davon nur sehr wenig zu meinen Versuchen. Es scheint sogar, daß dieses Mineral in den Gruben zu Idria nicht mehr vorkommt, und wahrscheinlich früher nur einige unbedeutende Nester gebildet hat.

Kapitel XIV.

Produkte der Destillation verschiedener vegetabilischer oder aminalischer Stoffe.

Ich stelle theils des gemeinschaftlichen Ursprungs, theils der Beziehung zu den vorhergehenden Körpern wegen, mehrere sehr merkwürdige Substanzen hier zusammen, welche von Reichenbach in den Produkten der Destillation des Holzes oder thierischer Körper entdeckt worden. Hierdurch behaupte ich nicht, daß diese verschiedenen Substanzen ihrer Natur nach nebeneinander gestellt werden müssen, denn diese ist noch unbekannt. Ich vereinige sie hier bloß vorläufig, weil sie miteinander in denselben Urstoffen sich vorfinden.

Paraffin. (Paraffine).

Reichenbach, Schweigg.-Seidels Journ. LIX, 436. LXI, 273. LXV, 295. LXVII, 4. u. Pogg. Ann. XXIV, 173. — Ettling, Ann. d. Pharm. II, 253. — Gay-Lussac, Pogg. Ann. XXIV, 180. — Laurent, Erdmann. u. Schw.-Seidels J. II, 121. — Magnus, Ann. de Ch. et Ph. LV, 217. v. Kobell, Erdm. u. Schw.-Seidels J. V, 213. — Joss, ebendas. IV, 380.

3277. Destillirt man Körper, welche aus vegetabilischer Faser bestehen, so werden Dele oder Theer erzeugt, welche zwei besondere Kohlenwasserstoffe enthalten, nämlich das Paraffin und Eupion; das Erstere kann sich auch unter vielen andern Umständen bilden.

Beide Produkte lehrte uns Reichenbach zuerst kennen, der sie in den Destillationsprodukten vieler organischen Körper gefunden hat.

Das Paraffin ist eine krystallinische ganz weiße Substanz, welche weder Geruch noch Geschmack besitzt; es fühlt sich fast wie Wallrath an; es ist etwas bildsam, ohne daß sich

jedoch Fragmente desselben leicht wieder vereinigen ließen; durch Schaben nimmt es Fettglanz an. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es nicht flüchtig; bei 43 bis 44° C. schmilzt es und bildet ein farbloses durchsichtiges öliges Liquidum; es kocht bei höherer Temperatur und destillirt dann unverändert in weißen Dämpfen über. An eine Kerzenflamme gehalten, schmilzt es ohne zu brennen; erhitzt man es in einem Platinlöffel bis zur beginnenden Verdampfung, so kann es sich entzünden und brennt mit weißer Flamme ohne Ruß oder Rückstand. Ein damit getränkter Docht brennt ohne Geruch, wie eine Kerze; reibt man ungeleimtes Papier damit, so saugt es nichts davon ein. Bei gewöhnlicher Temperatur macht es nicht wie das Fett Flecken. Sein spezif. Gewicht ist 0,870.

In chemischer Beziehung scheint das Paraffin sich durch merkwürdige Indifferenz von vielen andern Substanzen zu unterscheiden; daher gab ihm auch Reichenbach den Namen Paraffin von parum affinis. Folgende Körper wirken gar nicht auf dasselbe ein: gasförmiges oder vom Wasser absorbirtes Chlor; Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Sauerkleesäure- und Weinsteinsäure; die Auflösungen von Kali, Ammoniak, Kalk, Baryt, Strontian; die kohlensauren Alkalien; das Kalkhydratpulver; das Kalium, selbst im geschmolzenen Zustand; das rothe Bleioxyd und Manganüberoxyd. Der Schwefel, der Phosphor und das Selen mischen sich beim Schmelzen nicht mit dem Paraffin; es scheint nur wenig davon aufzulösen.

Es verbindet sich ferner beim Schmelzen nicht mit Kampher, Naphthalin, Benzoeharz und selbst nicht mit dem schwarzen Pech; dagegen aber mit dem Stearin, Cetin, Bienenwachs und Colophonium. Das Schweinsfett und der Talg mischen sich, wenn sie geschmolzen werden, mit dem Paraffin, sondern sich aber beim Erkalten wieder davon ab. Das Olivenöl löst in der Kälte nur wenig Paraffin auf, aber desto mehr in der Wärme; auch das Mandelöl löst es auf, aber langsamer.

Das Terpentinöl, Theeröl und die Naphtha lösen es dagegen leicht schon in der Kälte auf. Hundert Theile Aether

lösen 140 Th. Paraffin bei 25° C. auf; bei etwas niedrigerer Temperatur erstarrt die Auflösung zur krystallinischen weißen Masse. Der absolute Alkohol löst wenig in der Kälte auf; diese Auflösung läßt das Paraffin niederfallen, wenn man sie mit Wasser verdünnt. Der kochende Alkohol nimmt nur 3,45 Proz. davon auf, und die Auflösung gesteht beim Erkalten. Die Reagenspapiere werden durch eine weingeistige Paraffinlösung nicht verändert.

Die Zusammensetzung des Paraffins ist sehr merkwürdig; nach Gay-Lussac stimmt sie ganz mit der des gewöhnlichen Doppeltkohlenwasserstoffs überein, und es besteht sonach aus einem Atom Kohlenstoff und einem Atom Wasserstoff. Da die Dichtigkeit seines Dampfes noch nicht bestimmt worden ist und das Paraffin keine bestimmte Verbindung bildet, so läßt sich auch über das wahrscheinliche Atomgewicht noch nichts feststellen. Es muß daher einstweilen das Resultat der Elementar-Analyse genügen.

Das Paraffin und Eupion, von welchem letztern später die Rede seyn wird, scheinen eben sowohl in dem Theer vegetabilischer und animalischer Substanzen, als in dem Steinkohlentheer enthalten zu seyn. Vorzüglich aber erhält man das Paraffin sehr leicht aus vegetabilischem und namentlich aus Buchenholztheer; dagegen liefert der Theer von thierischen Stoffen oder das Dippel'sche Oel am meisten Eupion.

3278. Destillirt man den Theer, der durch Verkohlung des Buchenholzes gewonnen wird, bis zur Trockne, so erhält man in der Vorlage dreierlei Flüssigkeiten: ein leichtes öliges Liquidum; eine wässerige saure und auf dem Boden eine schwere ölige Flüssigkeit. Letztere wird aufs Neue destillirt und wenn das Produkt anfängt dicker zu werden und kleine Blättchen enthält, so wechselt man die Vorlage. Man steigert die Hitze, bis der Rückstand endlich schwarz und dick wird. In der Vorlage findet man nun ein öliges Liquidum, in welchem man viele Paraffin-Flimmerchen bemerkt. Man scheidet das Paraffin auf zweierlei Weise davon ab.

Die erste Methode besteht darin, daß man die destillirte Flüssigkeit mit dem sechs- bis achtfachen Gewichte Weingeist von 36° B. schüttelt. Nach kurzer Ruhe setzt sich aus dem

trüben Gemisch einn zähe Masse ab, welche man wiederholt mit Weingeist auswäscht, bis sie endlich sich in zarte farblose Blättchen verwandelt. Man löst endlich diese Letzteren in warmem absolutem Alkohohol auf und läßt die Auflösung erkalten. Das Paraffin scheidet sich in weißen dünnen Nadeln und feinen Blättchen ab. Um es vollständig zu reinigen, krystallisirt man es wiederholt um. Dieses Verfahren ist nicht ökonomisch, weil es viel Weingeist erfordert und weil eine beträchtliche Menge Paraffin in der Auflösung zurückbleibt.

Das folgende Mittel kann als weit zweckmäßiger gelten. Man destillirt mehrere Male das schwere Theeröl, mischt es dann mit konzentrirter oder rauchender Schwefelsäure in kleinen Portionen von $\frac{1}{20}$ seines Gewichtes, bis das Gemenge ganz schwarz und flüssig geworden ist. Es entbindet sich Wärme und schweflichte Säure. Zu dieser Operation ist ungefähr $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ vom Gewichte der öligen Flüssigkeit Schwefelsäure erforderlich. Steigt die Wärme nicht von selbst bis auf 100° C., so muß dieß durch künstliche Erwärmung geschehen. Man läßt dann das Gemenge 12 Stunden oder länger ruhig stehen in einem Trocknenofen, wo die Temperatur nicht unter 50° ist, damit das Paraffin nicht erstarren kann. Zuletzt findet man auf der Oberfläche ein ganz farbloses Liquidum, welches eine Verbindung von Paraffin mit einem eigenthümlichen Oel ist. Man dekantirt dasselbe und läßt nun das Ganze erkalten; die erstarrte Rinde läßt sich auch gleich einer Scheibe abheben. Man zerbricht sie, wäscht sie mit Wasser ab und drückt sie zwischen Fließpapier aus, wodurch das Oel vom Papier absorbirt wird, während das Paraffin in kleinen Blättchen zurückbleibt, welche man durch Auflösen in warmem absolutem Alkohol reinigt. Man erhält eine farblose und wie Glas durchsichtige Masse, welche ganz trocken und wenig biegsam ist und auf Fließpapier keine Fettspuren zurückläßt.

Wenn die Verbindung von Paraffin und Oel sich nicht aus dem Gemenge mit Schwefelsäure abscheidet, so destillirt man dasselbe.

Das Wasser, die Schwefelsäure und ein Oel verdampfen. Sobald dieses Letztere, welches das Paraffin enthält, sich verdickt, fängt man es besonders auf und behandelt es aufs Neue mit Schwefelsäure, Alkohol ꝛc. Ist diese Verbindung nicht ganz farblos, so läßt man sie erstarren und behandelt sie mit konzentrirter Schwefelsäure; um sie dann vollends zu klären, läßt man sie sehr lange ruhig in der Wärme stehen.

Dieses Verfahren ist freilich sehr langwierig und umständlich. Das Paraffin verdiente sehr gründlich untersucht zu werden, allein man müßte dann große Quantitäten zu dieser Untersuchung verwenden.

Das Paraffin könnte statt des Wachses zur Fabrikation der Kerzen verwendet werden, wenn es leicht und wohlfeil in großer Menge darzustellen wäre.

Das Paraffin scheint in einer Substanz vorzukommen, welche unter dem Namen Erdwachs (Ozokerit) von der Moldau bekannt ist und von Magnus untersucht worden ist.

Laurent erhielt diesen Stoff auch bei der Destillation der bituminösen Schiefer. Diese geben ein braunes flüssiges, unangenehm riechendes Oel, welches, nachdem es rektifizirt und der Kälte ausgesetzt wird, weißglänzende Schüppchen absetzt; man sammelt diese Krystalle und preßt sie zwischen Fließpapier aus. Durch das Pressen geben sie eine zusammenhängende durchscheinende Masse, welche weiß wie Wachs ist; man reinigt diese Substanz mittelst Alkohol und Aether und erhält so endlich sehr reines Paraffin.

Eupion.

Reichenbach, Schweigg.-Seidels J. LXII, 129 u. LXVI, 318.

3279. Diese neue, ebenfalls von Reichenbach entdeckte Substanz existirt in mehreren Produkten, welche Paraffin liefern, aber es läßt sich nicht aus allen gleich vortheilhaft darstellen.

Das Eupion ist noch bei — 20° C. flüssig, farblos und wasserhell, ohne Geruch und Geschmack, an der Luft unveränderlich, leitet die Elektrizität nicht und reagirt weder auf Lackmus noch Kurkumapapier. Es kocht bei 169° C. und ver-

flüchtigt sich, wenn es rein ist, ohne Rückstand oder Färbung. Es brennt mit Hilfe eines Dochtes leicht mit heller nicht rußender Flamme.

Das Eupion ist im kalten und warmen Wasser ganz unlöslich. 100 Th. absoluter Alkohol lösen bei 18° C. 33 Th. davon auf, beim Abkühlen desselben aber setzt sich das Eupion größtentheils wieder daraus ab. In der Wärme mischen sich beide Flüssigkeiten fast in allen Verhältnissen; giebt man Alkohol hinzu, der etwas Wasser enthält, so scheidet sich das Eupion aus dieser Auflösung in fettigen Tropfen ab. Der Essigäther löst ungefähr ein Drittel seines Gewichtes Eupion auf; der Schwefelkohlenstoff, das Terpentinöl, die Naphtha, das Mandel- und Olivenöl mischen sich leicht mit demselben, selbst in der Kälte.

Das Eupion löst bei gewöhnlicher Temperatur das Chlor und noch leichter das Brom auf; allein in der Wärme scheiden sich diese Körper wieder, ohne irgend eine Veränderung durch gegenseitige Reaktion erlitten zu haben. Das Jod löst sich selbst in der Kälte mit blauer Farbe auf, leichter aber noch in der Wärme und krystallisirt zum Theil beim Erkalten. Der Phosphor, das Selen und der Schwefel werden zwar nicht bei gewöhnlicher Temperatur, dagegen aber in der Wärme aufgelöst; beim Erkalten fällt der Letztere zum Theil, die beiden ersteren fast ganz wieder heraus.

Das Naphthalin, der Kampher, das Stearin, Cetin, Cholesterin, Paraffin und der Kopaivebalsam lösen sich kalt, noch leichter aber in der Wärme darin auf. Der Talg löst sich bei 25° C. in demselben auf; bei 20° aber wird die Auflösung krümmlich, wahrscheinlich weil das Stearin sich abscheidet und das Olein im Eupion aufgelöst bleibt. Das Bienenwachs wird bei Erwärmung gänzlich davon aufgelöst, allein beim Erkalten setzt es sich in großer Menge wieder daraus ab. Das Kolophonium löst sich in der Kälte nur theilweise auf, beim Kochen aber gänzlich. Das Benzoe- und Animeharz, der Kopal und der Schellack lösen sich nur zum Theil auf, selbst in der Siedhitze; beim Erkalten fallen diese Substanzen entweder ganz oder nur theilweise wieder nieder aus der Auflösung. Das Kautschuck schwillt davon

außerordentlich an, löst sich aber darin nicht in einer Temperatur unter 100° auf, dagegen sehr leicht und vollständig beim Siedepunkt des Eupions. Die Auflösung trocknet nicht an der Luft, bringt man sie aber auf eine Glastafel und legt diese auf den Ofen, so wird sie bald ganz zähflüssig, zieht sich in Fäden und trocknet zuletzt. Das Kautschuk bleibt dann als ein spröder Firniß zurück, der sich in kleinen Schuppen gleich getrocknetem Gummi oder Harz vom Glase abschaben läßt.

Folgende Körper wirken auf das Eupion nicht ein: Die konzentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure, die Salzsäure; die Essigsäure, Sauerkleesäure, Weinsteinsäure, Bernsteinsäure und Zitronensäure; das Kalium, Kalihydrat, Kalkhydrat; die Auflösungen von Kali, Kalk, Baryt und Strontian; das flüssige Ammoniak, die kohlensauren Alkalien, das rothe Bleioxyd, das rothe Queckſilberoxyd, das Manganüberoxyd, das Kupferoxyd und das doppeltchromsaure Kali.

Noch hat man keine gute Analyse vom Eupion; es wurde zwar in meinem Laboratorium eine davon gemacht, allein das angewandte Eupion war vielleicht nicht rein.

Man erhält das Eupion, indem man in einer eisernen Retorte rohen und frischen thierischen Theer aus Fleisch, Knochen, alten Schuhen oder Horn destillirt. Von 8 Litern destillirt man nur fünf ab. Man unterwirft nun dieses Produkt einer neuen Destillation und zieht nur drei Liter davon ab, welche man sorgfältig portionenweise mit einem halben Kilogramm Schwefelsäure schüttelt. Man erhält so eine rothe Auflösung und ein feines durchsichtiges Liquidum von hellgelber Farbe, das man absondert. Dieses wird nun in einer Retorte mit einem gleichen Gewichte Schwefelsäure gemischt und drei Viertel davon abdestillirt. Das farblose Produkt wäscht man mit Aetzkalilauge und sondert, nachdem man es eine Zeitlang digerirt hat, das Oel ab und mischt es wiederholt mit der Hälfte seines Gewichts Schwefelsäure. Man destillirt es aufs Neue, wäscht es dann mit heißer Kalilauge und dekantirt es.

Hierauf destillirt man es sehr langsam mit reinem Wasser, bis drei Viertel davon in die Vorlage gegangen sind;

es bleibt noch Paraffin zurück. Das Destillat wird nun 24 Stunden lang unter den Rezipienten der Luftpumpe gebracht; man kocht es dann mit einigen Grammen Kalium, welches rothbraune Flocken daraus absondert. Wenn es nach wiederholter Behandlung sich nicht mehr trübt und das Kalium metallisch bleibt, so dekantirt man es.

Dieses Produkt ist das Eupion; es ist nur dann ganz rein, wenn es ohne Rußbildung brennt und nicht mehr als 0,740 wiegt.

Man scheidet das Eupion vom Paraffin entweder durch Destillation bei starkem Wasserzusatz, weil es etwas flüchtiger ist als das Paraffin, oder die Scheidung kann auch durch Weingeist geschehen, in welchem das Paraffin löslich ist, oder auch durch Anwendung großer Kälte, welche diese Substanz zur Krystallisation bestimmt. Die Destillation mit Wasser, wenn man die ersten Antheile fortgehen läßt, liefert übrigens ein ganz von Paraffin gereinigtes Eupion.

Durch die oben beschriebenen Methoden, besonders wenn man einige Modifikationen anbringt, extrahirt man das Eupion aus dem vegetabilischen und das Paraffin aus dem thierischen Theer.

Kreosot.

Reichenbach, Schw.-Seidels Journ. LXVI, 301 und 345. LXVII, 1. LXVIII, 57. — Ettling, Ann. d. Pharm. VI, 208. — Schweigger-Seidel, dessen Journ. LXVIII, 117. — Krüger, Ann. d. Pharm. XII, 322. — Bley, ebendas. XII, 343. — Köne, ebendas. XVI, 63.

3280. Diese, ebenfalls von Reichenbach entdeckte Substanz ist ein öliges farbloses durchsichtiges Liquidum, das die Lichtstrahlen sehr stark bricht. Sein Geruch ist durchdringend, unangenehm und ähnelt dem des geräucherten Fleisches. Es schmeckt brennend und stark ätzend; sein spezif. Gewicht ist 1,037, bei 20° C.; es kocht bei 203° C. und gefriert noch nicht bei 27° unter Null. Es brennt mit rußender Flamme. Die Elektrizität leitet es nicht.

Mit Wasser bildet es bei gewöhnlicher Temperatur zwei verschiedene Verbindungen; die eine ist eine Auflösung von

1,25 Proz. Kreosotgehalt in Wasser; die andere dagegen ist eine Auflösung von 10 Th. Wasser in 100 Th. Kreosot.

Die wäßrige Auflösung dieser Substanz ist neutral. Die Säuren ebenso wenig wie die Alkalien, mit denen es übrigens mehrere interessante Verbindungen bildet, werden durch die Vereinigung mit denselben neutralisirt.

Das konzentrirte Kreosot löst das Kupferoxyd auf und färbt sich dadurch chokoladebraun; in der Siedhitze reduzirt es das Queckſilberoxyd und verwandelt sich dann selbst in ein Harz, welches kein Kreosot mehr enthält. Die Salpetersäure greift dasselbe an und es entwickeln sich dabei rothe Dämpfe.

Durch Chlor, Brom, Jod, Phosphor und Schwefel wird es gefärbt. Indem es Chlor absorbirt wird es anfangs blaßgelb, dann dunkel röthlichgelb, und zuletzt bildet sich das oben erwähnte Harz.

Wirft man Kalium in Kreosot, so verschwindet es unter Gasentbindung und Kalibildung, welches letztere mit dem verdickten Kreosot verbunden bleibt. Ein Theil dieser Substanz scheidet sich durch Destillation unverändert davon ab.

Die konzentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen zugegeben, färbt das Kreosot roth, größere Quantitäten aber schwärzen und verdicken es; die Schwefelsäure wird zersetzt und Schwefel wird frei.

Unter allen organischen Säuren löst die Essigsäure das Kreosot am besten auf, denn beide Körper mischen sich in allen Verhältnissen; es scheint demnach, daß die Essigsäure das spezifische Lösungsmittel für das Kreosot ist.

Diese Substanz bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur zwei Verbindungen mit Kali: die eine ist wasserfrei, flüssig und besitzt die Oelkonsistenz; die andere ist ein Hydrat und kryſtallisirt in weißen perlmutterglänzenden Blättchen. Alle Säuren, selbst die Kohlensäure scheiden das Kreosot unverändert aus diesen Verbindungen wieder ab. Auf gleiche Weise verhält es sich gegen Natron.

Es hat eine starke Verwandtschaft zum Kalk- und Baryt-Hydrat und gibt mit diesen Körpern schmutzig weiße, im Wasser lösliche Verbindungen, welche getrocknet, als blaß

rosenrothes Pulver erscheinen. Das Ammoniak löst das Kreosot schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. Gewöhnlich begleitet auch dieses Alkali das Kreosot und kann nur schwierig davon geschieden werden.

Das Kreosot löst viele Salze auf; einige schon in der Kälte, viele andere dagegen mit Hilfe der Wärme. Einige werden reduzirt, allein die meisten sondern sich beim Erkalten in Krystallen ab, wie z. B. das essigsaure Kali, Natron, Ammoniak, Blei, Zink, und die Chloride des Kalks und Zinns. Es reduzirt das essigsaure und salpetersaure Silber.

Der Alkohol, der Aether, der Schwefelkohlenstoff, das Eupion, die Bergnaphtha und der Essigäther mischen sich in allen Verhältnissen mit ihm.

Das Paraffin, obschon es gleichen Ursprung hat, zeigt wenig Verwandtschaft zum Kreosot; es löst sich darin nur dann um so leichter auf, jemehr letzteres Eupion enthält und das aufgelöste Paraffinquantum steht im geraden Verhältniß zum Eupiongehalt.

Von allen organischen Substanzen lösen sich die Harze und die Farbstoffe am besten im Kreosot auf, und zwar selbst in der Kälte löst es sie gänzlich auf. Mit Cochenille liefert es schon bei gewöhnlicher Temperatur eine gelblichrothe, mit Drachenblut eine rothe, mit rothem Santel eine rothe, mit gelbem Santel eine gelbe, mit Orseille eine purpurrothe, mit Krapp eine gelbe, mit Safran eine goldgelbe Auflösung. Mit Indigo in Berührung, löst es seinen Farbstoff, welcher sich durch Zusatz von Alkohol und Wasser wieder fällen läßt. Das Kreosot löst nur sehr wenig Kautschuk in der Siedhitze auf, unterscheidet sich daher wesentlich vom Eupion, welches diesen letztern Körper sehr leicht auflöst.

3281. Die noch nicht erwähnten Eigenschaften des Kreosots sind unbezweifelt die merkwürdigsten. Mit Eiweiß in Berührung gebracht, koogulirt dieses auf der Stelle. Gießt man in eine wäßrige verdünnte Eiweißlösung nur einen einzigen Tropfen Kreosot, so wird dieser sogleich durch weiße geronnene Eiweißhäutchen eingehüllt.

Bringt man frisches Fleisch in eine Kreosotauflösung und zieht es nach ungefähr einer Stunde wieder heraus, so

kann man es der Sonnenhitze aussetzen, ohne das es in Fäulniß geräth; in acht Tagen trocknet es aus und riecht dann angenehm wie gutes geräuchertes Fleisch, während es eine rothbraune Farbe angenommen hat. Fische können auch auf dieselbe Weise konservirt werden. Da nun die brenzliche Holzsäure und das Theerwasser denselben Effekt hervorbringen, so kann auch kein Zweifel mehr darüber seyn, daß eigentlich das Kreosot das fäulnißwidrige Mittel dieser Flüssigkeiten sowohl als des Rauches ist.

Das Kreosot macht das Eiweiß des Blutes gerinnen; dieses Gerinnen findet auf der Stelle statt, wenn die beiden Flüssigkeiten konzentrirt sind; dagegen erfolgt es nur allmählich, wenn entweder die eine oder die andere mit Wasser verdünnt ist. Der von andern Substanzen wohl gereinigte thierische Faserstoff wird durch das Kreosot nicht angegriffen.

Die Einwirkung dieser Substanz auf den thierischen Organismus ist besonders bemerkenswerth. Auf die Zunge gebracht, verursacht sie einen heftigen Schmerz. Gießt man konzentrirtes Kreosot auf die Haut, so zerstört es die Epidermis. Insekten und Fische in eine Kreosotauflösung getaucht, sterben schnell. Auch die Pflanzen verderben, wenn sie mit dieser Auflösung begossen werden. Die giftige Wirkung ist wahrscheinlich derselben Eigenschaft zuzuschreiben, welche das Kreosot fähig macht das Fleisch gegen Fäulniß zu schützen; es macht das Eiweiß der thierischen Flüssigkeiten oder des Zellgewebes am lebenden Körper gerinnen.

Es kann sehr gut den Theer, die brenzliche Holzsäure, Dippels thierisches Oel und das brenzliche Wasser beim medizinischen Gebrauch ersetzen. Man hat in Deutschland die Anwendung des Kreosots gegen den Zahnfraß, gegen Blutflüsse, gegen gewisse Geschwüre und selbst gegen den Brustkrebs empfohlen *). Die in Frankreich damit angestellten Versuche haben jedoch nicht ganz den erwünschten Erfolg gehabt. Einige Vergiftungsfälle, welche bei diesen Behandlungen vorkamen, machen jedenfalls bei Anwendung dieses neuen Mittels die höchste Vorsicht nothwendig.

*) Reichenbach hierüber in Schweigg.-Seidels Journ. LXVIII, 51.

3282. Man hat zur Bereitung des Kreosots zwei verschiedene Verfahrungsarten angegeben: nach der einen wird es aus der brenzlichen Holzsäure und nach der andern aus dem Theer ausgeschieden; wir wollen nur das letztere Verfahren beschreiben, weil der Theer ein größeres Quantum dieser Substanz liefert und die Darstellung daraus leichter ist. Beide Methoden unterscheiden sich nur im Anfang der Operation voneinander.

Man destillirt den Holztheer in eisernen Retorten so lange, bis der Rückstand die Konsistenz des schwarzen Pechs angenommen hat. Es ist räthlich, die Operation lieber früher als später zu beendigen, weil sonst vom Rückstand, der sich aufs Neue verkohlt, in die destillirte Flüssigkeit wieder brenzliche Produkte von derselben Beschaffenheit übergehen würden, als man daraus absondern wollte. Die in der Vorlage aufgefangene Flüssigkeit enthält Oel, saures und brenzliches Wasser; das letztere wird weggegossen.

Das dekantirte Oel wird aufs Neue in gläsernen Retorten destillirt und auch hierbei darf die Destillation nicht so weit getrieben werden, daß der Rückstand trocken wird; das saure Wasser, was sich wieder in der Vorlage sammelt, wird wieder weggegossen. Bei diesen beiden Destillationen ist das bei niedriger Temperatur übergehende Oel leicht. Sein spezifisches Gewicht nimmt aber bei steigenden Hitzgraden zu. Mann nimmt den Zeitpunkt wahr, wo das Oel von selbst im Wasser zu Boden sinkt, denn alles darauf schwimmende enthält wenig Kreosot; es besteht aus viel Eupion und verschiedenen andern leichtern Substanzen, welche jenes wieder verunreinigen; diese obere Schicht muß also weggegeben werden.

Das Theeröl, welches schwerer als Wasser, ist blaßgelb; es bräunt sich an der Luft; sein Geruch ist unangenehm, sein Geschmack sauer, ätzend, süßlich und bitter zugleich.

Man erhitzt es und giebt kohlensaures Kali hinzu, bis sich keine Kohlensäure mehr entbindet; hierauf dekantirt man es, um es von der erhaltenen Auflösung des essigsauren Kali's abzuscheiden, und destillirt es dann aufs Neue in einer Glasretorte. Die Destillation wird nicht bis zur Trockne

fortgesetzt und alle zuerst übergehenden, auf dem Wasser schwimmenden Produkte werden weggegossen.

Man löst das Oel in einer Aetzkaliauflösung von 1,12 sp. G. auf. Es entbindet sich viel Wärme; ein Antheil, bestehend aus Eupion und mehreren Oelen, löst sich nicht auf und schwimmt auf der Oberfläche; man nimmt es dann ab. Die alkalische Auflösung wird in eine offene Schale gegossen und allmählig bis zum Kochen erhitzt. Sie absorbirt nun schnell eine große Menge Sauerstoff aus der Luft; eine darin enthaltenene oxydirbare Substanz wird größtentheils durch diese Absorption zersetzt, und dann bräunt sich das Gemenge. Nach dem Erkalten, was man ebenfalls an offener Luft statt finden läßt, giebt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis das Oel frei geworden.

Man destillirt es mit Wasser, dem man etwas Aetzkali zufügt. Da das Wasser einen Theil Kreosot auflöst, so muß man, um einen allzugroßen Verlust zu vermeiden, das bei der Destillation übergehende Wasser von Zeit zu Zeit wieder zurückgeben. Man erhält das Wasser beständig im Kochen, allein demungeachtet schreitet die Destillation langsam vorwärts, weil das Kreosot bei 100° C. nur schwach verdunstet. Es tritt ein Zeitpunkt ein, bei welchem, obschon man noch viel Oel in der Retorte sieht, das übergehende immer weniger wird, wenn gleich man stärker feuert. Nun muß die Destillation unterbrochen werden. Der Rückstand enthält Picamar, eine kleine Menge dieses Körper mit Kali verbunden, schwefelsaures und etwas essigsaures Kali, nebst dem braunen Stoff.

Man scheidet das destillirte Oel vom Wasser, das mit ihm zugleich übergegangen ist, und löst es zu zweiten Mal in einer Kalisolution von 1,12 sp. Gew. Es bleibt nun aufs Neue eine namhafte Menge leichten Oels zurück, das sich nicht auflöst; dieß besteht noch aus Eupion mit verschiedenen öligen Produkten gemischt; man setzt es bei Seite. Man erhitzt nun langsam das Gemenge an freier Luft bis zum Kochen und läßt es nach und nach erkalten; es bräunt sich nun aufs Neue, aber viel weniger. Es wird noch Schwefelsäure zugesetzt und zwar dießmal ein kleiner Ueberschuß, damit das

Oel selbst etwas davon absorbire; hierauf wäscht man dieses wiederholt mit kaltem Wasser, bis es nicht mehr sauer ist.

Man wiederholt die Destillation mit Wasser, dem man dieses Mal kein Kali, sondern etwas Phosphorsäure zusetzt, um etwas Ammoniak wegzuschaffen, welches noch vom Oel zurückgehalten wird.

Hierauf löst man das Oel zum dritten Mal in Aetzkali auf. Wenn die angegebene Vorsichtsmaßregel gehörig beobachtet worden ist, so verbinden sich beide Körper, ohne einen öligen Rückstand zu hinterlassen; erhitzt man das Gemisch nun an der Luft, so wird es nicht mehr braun und färbt sich bloß etwas schwach röthlich.

In diesem Zustand ist das Kreosot nicht vollkommen rein, allein es kann nunmehr zu medizinischem Gebrauch verwendet werden. Um es gänzlich rein darzustellen, darf man es bloß mit Wasser noch destilliren, dann das erhaltene Produkt, welches hydratisch geworden ist, rektifiziren. Es geht anfänglich viel Wasser in die Vorlage, wenn die Hitze noch nicht gesteigert worden ist; nach und nach wird es weniger, dann verschwindet es gänzlich; zugleich geht etwas Kreosot über. Die ersten Produkte werden weggeschüttet, und das Kreosot wird erst aufgefangen, wenn es allein überdestillirt und der Siedepunkt bis auf 205° C. steigt. Man könnte dieses letztere Produkt noch reiner darstellen, wenn man es noch einmal rektifizirte und die Dämpfe über Chlorcalcium streichen ließe.

Es ist dieß das komplizirte Verfahren, das Reichenbach zur Darstellung des Kreosots anwendet; man sieht wohl ein, daß es zwar nicht gerade schwierig auszuführen ist, aber sehr langwierig, und es wird ohne Zweifel abgekürzt werden können, wenn man die Eigenschaften dieses Körpers besser kennen gelernt haben wird. *)

*) Das Kreosot wird bereits von verschiedenen Seiten billig in den Handel geliefert, indem sich mehrere Chemiker mit der Bereitung desselben beschäftigen, und gewiß die Bereitungsart vereinfacht haben werden. Das erste in den Handel gekommene Kreosot verdankt man dem berühmten Entdecker desselben selbst, dem es an seinen großartigen Holzverkohlungsanstalten in Blansko in Mähren, leichter als irgend einem andern Chemiker werden mußte, aus

3283. Die Analyse des Kreosots wurde von Ettling gemacht und zwar mit einem von Reichenbach selbst dargestellten Produkt, welches dieser trotz aller Anstrengung nicht ganz wasserfrei erhalten konnte. Es besteht aus

Kohlenstoff	77,42
Wasserstoff	8,12
Sauerstoff	14,46
	100,00

Die Formel, welche sich diesem Resultat am besten anpassen läßt, wäre $C^{14} H^{9}$, vorausgesetzt, daß diese Substanz ungefähr noch 3 Prozent Wasser zurückhält. Wir lernen also dadurch nicht viel, um somehr, da man bisher auf keine andere Weise das Atomgewicht des Kreosots bestimmen konnte.

Picamar und Pittakall.

Reichenbach, Schw.-Seidels J. LXVIII, 1.

Reichenbach ertheilte diese Namen zweien Substanzen, welche sich in den Destillationsprodukten organischer Körper finden.

3284. Picamar. Um die erste dieser beiden Substanzen zu erhalten, destillirt man Holztheer und wechselt dabei die Vorlage. Die übergegangenen Portionen, welche ein spezifisches Gewicht von 1,080 bis 1,095 haben, werden in acht Theilen einer Aetzkaliauflösung von 1,15 sp. Gew. gegossen, damit schnell umgeschüttelt und nachher sich selbst überlassen. Es bildet sich anfangs auf der Oberfläche eine Schicht von unreinem Eupion, welches Paraffin enthält, dann klärt sich die Flüssigkeit und in ihr bilden sich nach 24 Stunden glänzende nadelförmige oder blättrige Krystalle. Man preßt diese Krystalle aus und löst sie verschiedene Male in einer kochenden Aetzkaliauflösung, bis die Mutterlaugen farblos sind und die Krystalle nankinfärbig erscheinen. Man zersetzt sie durch verdünnte Phosphorsäure; das Kali verbindet sich mit der

---

den ungeheuren Theermassen, die dort gewonnen werden, das Kreosot in größern Quantitäten darzustellen. (Erdmann u. Schw.-Seidels Journ. I, 31 u. II, 61.)

A. u. E.

Säure und es scheidet sich ein klares bräunliches Oel ab. Dieses wird nun zwei bis drei Mal mit Wasser destillirt, welches zuvor mit etwas Phosphorsäure angesäuert worden; hierauf destillirt man aufs Neue, ohne irgend einen Zusatz. Der also erhaltene Körper ist das Picamar.

Er ist fast farblos, klar, durchsichtig und hat die Konsistenz eines etwas dicken Oels; er fühlt sich wie Fett an, riecht schwach und eigenthümlich, jedoch nicht unangenehm. Sein charakteristischer Geschmack ist unerträglich bitter, brennend, dann etwas erfrischend wie der von Pfeffermünz. Sein spezif. Gewicht ist 1,10 bei 20° C. Nach Reichenbach ist es der bittere Bestandtheil aller empyreumatischen Produkte.

Der Sauerstoff scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf einzuwirken. Die Mennig wird durch das Picamar zu Oxyd und das Queckſilberoxyd ganz reducirt.

Das Chlor, das Brom und das Jod greifen dasselbe an und verändern es.

In der Schwefelsäure löst es sich unverändert auf, und erst in einer Hitze von 150° zersetzt sich diese Auflösung.

Die Salpetersäure zerstört dasselbe; in Essigsäure löst es sich leicht auf. Reichenbach glaubt, der bittere Geschmack der gewöhnlichen Holzsäure rühre vom Picamar her.

Es bildet mit dem Kali krystallinische Verbindungen. Diese Krystalle sind in Alkohol beinahe unlöslich. Der schwache Alkohol löst in der Wärme viel von der Verbindung des Picamars mit Kali, welches sich durch Abkühlen in weißen Krystallen wieder daraus absondert.

Sind diese Krystalle nicht ganz rein, so färben sie sich nach und nach braun oder blau; sind sie sehr unrein, so werden sie fast indigblau.

Das Kali in dieser Verbindung ist nicht neutralisirt; es reagirt immer noch alkalisch. Der Kalk, das Natron, der Baryt und das Ammoniak verbinden sich ebenfalls mit diesem Körper.

Das Picamar löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Schwefeläther, Essigäther, Holzgeist und im Kreosot auf; es löst das Paraffin, den Asphalt und den Bernstein nicht auf.

Der Kautschuck löst sich darin mit Hilfe der Wärme auf, fällt aber beim Erkalten wieder heraus.

3285. **Pittakall.** Setzt man zu einer weingeistigen Auflösung des unreinen Picamars oder selbst des Theeröls einige Tropfen Barytwasser, so färbt sich die Auflösung plötzlich schön blau und nimmt nach 5 Minuten sogar Indigofarbe an. Diese Erscheinung rührt von der Anwesenheit einer blauen Substanz her, welche Reichenbach ebenfalls zuerst beschrieben hat.

Dieser Körper, der entweder flockig aus seinen Auflösungen niedergefallen oder durch Abdampfen gewonnen worden, vereinigt sich zu einer dunkelblauen, festen und spröden Masse wie der Indigo ist. Er nimmt auch wie dieser durch Reiben Kupferglanz an, dessen Farbe sich nach dem Grade der Reinheit ins Goldgelbe oder selbst ins Messinggelbe zieht. Der Goldglanz herrscht immer vor und fehlt nie, so daß alle Körper, auf welche man diese Substanz ausbreitet, vergoldet erscheinen.

Dieser Stoff ist geruch- und geschmacklos und wenig flüchtig. In der Hitze verkohlt er sich ohne nach Ammoniak zu riechen. Es löst sich nicht im Wasser, läßt sich aber in dieser Flüssigkeit so fein aufschlämmen, daß er durch die Filter dringt und die Flüssigkeit blau färbt.

An der Luft und im Lichte ist er unveränderlich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur löst er sich in verdünnter Schwefelsäure und in Salzsäure auf. Durch die Salpetersäure wird er zersetzt. Die Essigsäure löst viel davon auf; die saure Auflösung ist morgenroth gefärbt und wird wieder schön blau durch überschüssig zugesetztes Alkali. Das Pittakall ist nach Reichenbach auf Säuren und Alkalien ein noch empfindlicheres Reagenz als das Lackmus.

Der Alkohol, Aether und das Eupion lösen dasselbe nicht auf. Mit essigsaurem Blei, Zinnchlorid, schwefelsaurem Kupferammoniak, essigsaurer Thonerde liefert es eine schöne blaue, ins Violette spielende Farbe. Dieser Körper könnte nach Reichenbachs Vermuthung vielleicht als Farbstoff angewendet werden.

Da die Destillation organischer Körper so eigenthümliche, bestimmt charakterisirte Produkte geliefert hat, so muß sich die Aufmerksamkeit der Chemiker in Zukunft immer mehr auf die durch diese Art des chemischen Prozesses erzeugte Substanzen richten.

Sie liefert verschiedene bekannte Substanzen, welche aufs Neue untersucht werden sollten, wie z. B. die Wachssubstanz und die realgarfarbige Substanz, welche Colin und Robiquet gegen das Ende der Destillation des Bernsteins erhalten haben.

Zusatz zu Kapitel XIV. — Kapnomor.

Außer den oben beschriebenen, in den Destillationsprodukten organischer Körper vorkommenden eigenthümlichen Substanzen hat Reichenbach noch einen neuen Stoff im Theer entdeckt, den er Kapnomor nennt *).

Eigenschaft. Das Kapnomor ist eine durchsichtige, wasserhelle und farblose Flüssigkeit, welche das Licht so stark wie das Kreosot bricht. Sein Geruch ist stark, aber angenehm und fast aromatisch. Es schmeckt anfangs sehr schwach, nachher aber beissend und wird endlich fast unerträglich, bis diese Empfindung nach und nach spurlos wieder verschwindet.

Es wiegt bei 20° C. 0,9775. Bei 185° C. und 0,718 Meter Barometerstand kocht es und verdampft dann ohne allen Rückstand. Bei 21° C. gefriert es noch nicht.

Auf Papier erzeugt es Fettflecken, die an der Luft aber wieder verschwinden, ohne eine Spur zurückzulassen.

Das Kapnomor ist ein indifferenter Körper und reagirt weder für sich, noch in Weingeist oder in Wasser, nicht auf Lakmus noch auf Curcuma.

Zum Sauerstoff zeigt es bei gewöhnlicher Temperatur keine lebhafte Verwandtschaft. Mit Hilfe eines Dochtes brennt es ruhig, aber mit rußender Flamme. In einem Platinlöffel erhitzt, entzündet es sich und verbrennt ohne allen Rückstand.

Mennig, Queckſilberoxyd und Kupferoxyd wirken selbst, wenn sie mit Kapnomor erhitzt werden, nicht auf dieses ein.

*) Erdmann und Schw.-Seidels J. I. 1.

Salpetersäure von 1,230 färbt es dunkelbraun und wird dabei gelb; stärkere von 1,450 erhitzt sich damit und färbt es erst grün, dann braun; konzentrirte Salpetersäure braust unter Erhitzung und Ausstoßen von braunen Dämpfen heftig auf und färbt das Oel unter Zersetzung klar braun.

Chlor kalt durchgeleitet wird stark absorbirt, die Flüssigkeit erwärmt sich und es scheidet sich Wasser aus, wenn davon noch im Kapnomor enthalten ist. Das Chlor selbst verändert sich in Salzsäure, die in Dämpfen fortgeht. Das Kapnomor wird dadurch in einen neuen öligen Körper umgebildet, der ungleich schwerer und dickflüssiger, ungefärbt und im Wasser unlöslich ist. Ist das Kapnomor nur mit der geringsten Spur desjenigen Oels verunreinigt, dem das Pittakall seine Entstehung, so färbt es sich sogleich beim Eintritt der ersten Chlorblasen violett und wird später gelb, wenn es sich allmählig mit Chlor sättigt.

Brom und Jod wirken ebenfalls auf Kapnomor und verändern dasselbe, während sie aufgelöst werden.

Schwefel, Selen lösen sich mit Hilfe der Wärme, Phosphor aber schon in der Kälte darin auf.

Kalium und Natrium entwickeln, mit Kapnomor zusammengebracht, einige Bläschen; ersteres überzieht sich mit einer braunen Rinde, letzteres aber färbt sich nicht braun.

Schwefelsäure von 1,850 nimmt vom Kapnomor mehr als das eigene Gewicht auf, erwärmt sich dabei und bleibt klar und unzersetzt. Selbst mit etwas Wasser bis zu $\frac{1}{3}$ ihres Volums verdünnte Schwefelsäure löst noch Kapnomor auf. Die Verbindung gleicher Mengen Oels und Säure wird purpurroth und klar. Erhitzt man sie bis zum Sieden, so tritt Zersetzung ein und das Gemisch wird schwarz.

Vegetabilische Säuren zeigen keine besondere Reaction auf das Kapnomor.

Wasser löst nur wenig Kapnomor auf, und umgekehrt löst das Kapnomor auch etwas Wasser auf.

Kali wird weder im wasserfreien noch im hydratischen Zustand, selbst in der Siedhitze nicht vom Kapnomor aufgenommen, aber bei mehrtägiger Berührung mit demselben bilden sich braune Flocken, wie beim längern Liegen des Ka-

liums in Steinöl. Kalilaugen von jeder Konzentration wirken nicht auf das Kapnomor, welches ganz frei darin bleibt. Natrium wirkt wie Kali, nur erzeugt es als trocknes Hydrat die braunen Flocken weit langsamer.

Kalk- und Barythydrat reagiren weder kalt noch siedend auf das Kapnomor. Ebenso wenig wirkt Ammoniakflüssigkeit darauf ein.

Alkohol und Aether lösen das Kapnomor in jedem Verhältniß auf; selbst wasserhaltiger Weingeist ist noch ein gutes Lösungsmittel für dasselbe.

Sehr leicht lösen sich in Kapnomor: Terpentinöl, Kreosot, Kampher, Naphthalin, Paraffin, Stearin, Cholesterin, Cetin und Myricin.

Mehrere Harze, wie Mastix, Benzoe, Guajak, und Colophonium werden ebenfalls aufgelöst. Kautschuk wird kalt stark aufgeschwellt, löst sich aber in mehreren Wochen nicht darin auf; erhitzt man aber das Oel, so löst es dasselbe in wenigen Minuten vollständig auf; wenn es vorher in kaltem Kapnomor aufgeschwellt worden; außerdem geht die Auflösung langsamer vor sich. Wird diese Kautschukauflösung auf eine Glasplatte gebracht und erhitzt, so verdampft das Lösungsmittel und das Kautschuk bleibt unverändert zurück. Wird das Kapnomor nicht ganz rein angewendet, so bleibt das Kautschuk beim Erhitzen der Lösung klebrig zurück, was von einem Reste eines nicht trocknenden Oels herrührt. Ohne Zweifel ist es daher vorzüglich das Kapnomor, welchem das Steinkohlenöl und alle empyreumatischen Oele ihre relative Auflösungskraft auf das Federharz verdanken.

Bereitung. Man rektifizirt rohen Buchentheer oder andern Theer von der trocknen Destillation in der Weise, daß man die Destillation abbricht und diejenigen Theile, welche leichter als Wasser sind, absondert, und die andern, welche schwerer sind, in Arbeit nimmt. Man mengt diese so lange mit kohlensaurem Kali, als noch unter Umschütteln ein Aufbrausen erfolgt, wodurch die Essigsäure abgeschieden wird. Das Oel trennt man und mengt es mit kalter Aetzkalilauge von 1,20 sp. Gew., wobei man fleißig schüttelt und endlich

das Gemisch sich klären läßt. Alles was sich nicht aufgelöst hat und bei Behandlung mit neuer Lauge unlöslich bleibt, entfernt man. Die alkalische Auflösung bringt man nun in einem offnen Gefäße über Feuer, erwärmt langsam und läßt sie kurze Zeit sieden. Nach dem Wiedererkalten, das man auf allmählig erlöschendem Feuer vor sich gehen läßt, zersetzt man mit verdünnter Schwefelsäure in kleinem Ueberschusse; es wird nun viel schwarzbraunes Oel frei, welches man noch heiß abhebt, in eine Retorte bringt, mit etwas Kalilauge versetzt, bis die Mischung beim Schütteln alkalisch reagirt und dann abdestillirt, jedoch nicht bis zur Trockne. — Das ölige klare und blasse Destillat löst man nun in etwas schwächerer Kalilauge auf, etwa von 1,16 und verfährt damit ganz auf dieselbe Weise, indem man erst einen Antheil, der ungelöst blieb, absondert und bei Seite setzt, bis zum Sieden offen erwärmt und erkalten läßt, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, das freigewordene Oel abzieht, mit etwas Kali entsäuert und alkalisch macht, und wieder destillirt. — Dasselbe wiederholt man zum zweiten Mal ganz so, nur mit Lauge von 1,12 und endlich zum dritten und vierten Mal mit Laugen von 1,08 und 1,05 sp. Gew. Bei jeder Auflösung in Kali wird man einen Theil ungelösten Oels übrig behalten, der jedesmal kleiner ausfällt, außer zuletzt, wo in der Lauge alles klar ohne Rückstand sich auflöst. Derjenige ungelöste Rückstand nun, welcher als der Letzte erscheint, enthält das gesuchte Oel im verhältnißmäßig am wenigsten unreinen Zustande, und diesen wendet man nun, indem man alles übrige wegschafft, zur weitern Verarbeitung an. Sollte die letzte von der schwächsten alkalischen Lauge nicht aufgelöste Oelportion in zu geringer Menge erscheinen, so vereinigt man mit ihr die vorletzte, welche ihr an relativer Reinheit zunächst steht.

Bis hieher wurde die Arbeit gerade wie bei der Kreosotbereitung geführt, nun weicht sie aber ab, indem man die Laugenlösungen verläßt, die dem Hauptbestandtheile nach Kreosot enthalten, und dasjenige weiter behandelt, was diese nicht auflösten und was hauptsächlich aus dem neuen Stoffe besteht. Da es jedoch noch nicht frei von Kreosot ist, so

muß es zuvor aufs Neue mit konzentrirter Kalilauge von 1,20 verſetzt und anhaltend ſtark geſchüttelt, dann geklärt, von der Lauge abgenommen und deſtillirt werden. Das Deſtillat erſcheint jetzt farblos. Man miſcht hierauf vorſichtig und allmählig unter beſtändigem Umrühren ein gleiches Volum mit dem Dele; es erhitzt ſich dabei, kocht aber nicht, bräunt ſich auch nicht, entwickelt kaum einige Spuren von ſchweflichter Säure und bleibt klar, färbt ſich aber roth. Iſt die vorhergehende Arbeit gut vollbracht, ſo löſt ſich das Del ohne allen Rückſtand im Vitriolöl ohne Trübung, und ohne nach einiger Zeit ein klares weißes Del auf der Oberfläche des Gemiſches abzuſondern. Erſchiene ein ſolches dennoch, ſo wäre es unreines Eupion, und ein Beweis, daß die Behandlung mit ſtufenweiſe ſchwächern Laugen unvollkommen vollbracht worden wäre. Die ſchwefelſaure Löſung läßt man einige Stunden ſtehen, bis ſie kalt geworden und miſcht ſie dann mit einer doppelten Menge Waſſer. Sie erwärmt und trübt ſich und ſcheidet nach der Klärung eine kleine Menge Del aus, das darüber ſchwimmt, dann abgenommen und entfernt wird. Hierauf neutraliſirt man die Miſchung mit Ammoniak, läßt ſie ruhig ſich klären, ſchöpft das Wenige, was ſich ausſcheidet, ab, und bringt ſie klar in eine Glasretorte zum Deſtilliren. Es geht erſt ammoniakaliſches Waſſer über und eine kleine Menge Del, die man beide wegſchüttet. Darauf folgt die größere Menge faſt reines Waſſer. Zuletzt wenn der Rückſtand anfängt trocken zu werden, tritt bei verſtärkter Hitze Del über, das an das Ammoniakſalz feſtgebunden war. Man ſammelt dieſes, löſt es nochmals in gleicher Menge Vitriolöl auf, verdünnt es mit Waſſer, neutraliſirt mit Ammoniak, deſtillirt die Miſchung, die nun blos ammoniakaliſches Waſſer, aber kein darüber ſchwimmendes Del mehr liefert und treibt endlich von dem trocknen, ſauren, ſchwefelſauren Ammoniak das gebundene Del für ſich ab. Man wäſcht es jetzt mit etwas Kalilauge und deſtillirt es ein bis zwei Mal mit Waſſer bei ſchwacher Siedhitze langſam ab, mit der Vorſicht, die Vorlage zu wechſeln und die Arbeit dannn zu endigen, wenn das übergehende Del ein ſpez. Gewicht von 0,98 erreicht und in der Siedhitze 185° C.

überſteigt. Es bleibt dann in der Retorte ein mit etwas Fremdartigem verunreinigter kleiner Oelreſt zurück. Endlich digerirt man mit öfter erneutem friſchgeſchmolzenem Chlorcalcium und rektifizirt zuletzt für ſich in einer Weingeiſtlampe. — Man hat nun ein eigenthümliches reines Oel, welches das Kapnomor iſt.

Kapitel XV.

Aetherisches Zitronenöl und Verbindungen desselben.

Thenard, Mém. d'dareueil, II, 32. — Th. v. Saussure, Ann. de Ch. et Ph. XIII, 259, — J. Dumas, Schweigg. Seidels J. LXVI, 99. — Blanchet, u. Sell, Pogg. Ann. XXIX, 141.

3286. Dieses Oel, so wie die meisten derjenigen Oele, welche man aus den Früchten der Bäume von der Familie Citrus gewinnt, wird gewöhnlich durch Auspressen der äußern Schale der Zitronen gewonnen. Man reibt zu dem Endzweck den gelben Theil der Schale, preßt dann das geriebene zwischen zwei dicken und ebenen Glasplatten und sammelt dann das abfließende Oel. Man bereitet es auch, gleich den meisten übrigen ätherischen Oelen durch Destillation der Schalen mit Wasser. Das Produkt, je nachdem es auf die eine oder andere Weise erhalten worden, besitzt etwas verschiedene Eigenschaften. Das durch Auspressen erhaltene Oel riecht stets viel feiner und angenehmer, dagegen aber ist es immer etwas trübe und der Veränderung leicht unterworfen, wegen eines Schleimgehaltes. Das durch Destillation erhaltene ist vollkommen klar und der Veränderung nicht unterworfen.

Das Zitronenöl ist ein leicht flüssiges Liquidum von angenehmem Geruche nach Zitronen. Die gelbe Farbe, welche es anfänglich hat, verschwindet gänzlich, wenn es mehrere Male mit Wasser rektifizirt wird. Es kocht bei 174° C. Nach Blanchet und Sell geht schon bei 167° etwas über, aber erst bei 173° fängt es an wirklich zu kochen.

Das spez. Gewicht des reinen Oels ist 0,847 bei 22°. Das gewöhnliche Oel setzt, wenn man es in eine Kälte von 20° unter Null bringt, weiße Krystalle ab, die man noch nicht näher kennt; hat man es zuvor aber rektifizirt, so bleibt es

vollkommen klar und durchsichtig bei dieser Temperatur. Im wasserfreien Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen auf; aber 100 Th. Alkohol von 0,837 lösen bei 16° C. nur 14 Th. davon auf.

Das Zitronenöl gehört zu denjenigen ätherischen Ölen, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen; bei der Analyse fand ich es gerade wie das Terpentinöl zusammengesetzt, nur mit dem Unterschiede, daß es halb so stark verdichtet ist. Es enthält sonach

20 At. Kohlenstoff . .	765,2	88,5
16 At. Wasserstoff . .	100,0	11,5
	865,2	100,0

Das Cedroöl und Bergamottöl zeigten mir dieselbe Zusammensetzung. Daß Pomeranzenöl habe ich nicht untersucht, es scheint mir aber ebenso zusammengesetzt zu seyn.

Nach Blanchet und Sell enthielte das Zitronenöl zwei isomerische Oele; das eine bildet mit Salzsäure eine krystallisirte, in Alkohol lösliche Verbindung; die andere bildet mit dieser Säure eine unkrystallisirbare Verbindung, welche der Alkohol zersetzt. Das erste dieser Oele nennen sie Citronyl und das zweite Citryl analog dem Benzoyl. Da aber zwischen diesen Substanzen und dem Benzoyl nicht die geringste Aehnlichkeit statt findet, so sind diese Benennungen verwerflich, denn sie geben einen ganz falschen Begriff von den Beziehungen dieser Körper untereinander. Ich habe vorher schon den Namen Citren für die Basis der krystallisirbaren Verbindung vorgeschlagen und werde hier auch diesen Namen gebrauchen. Die andere aber muß man erst näher untersuchen, ehe man ihr einen Namen giebt.

Wegen dieser gleichen Zusammensetzung mit dem Terpentinöl bietet die Dichtigkeit des Dampfes der Zitronenöls ein ganz besonderes Interesse dar. Ich habe mehrere Male dieselbe zu bestimmen gesucht, aber stets ohne Erfolg, denn das Oel verändert und färbt sich sehr auffallend bei der starken Erhitzung, welche zur Dichtigkeitsbestimmung des Dampfes erforderlich ist, oder vielleicht auch durch die vereinte Wirkung dieser hohen Temperatur und der im Ballon enthaltenen Luft. Uebrigens läßt die Zusammensetzung des künst-

lichen Zitronenkamphers, verglichen mit dem des Terpentinölkamphers wenig Zweifel über den Zustand der Kondensation der Elemente, welche beide Oele bilden.

3287. Künstlicher Kampher des Zitronenöls. Man erhält diesen Körper, indem man salzsaures Gas in Zitronenöl leitet. Die Salzsäure wird in beträchtlicher Menge absorbirt und das Oel verwandelt sich großentheils in künstlichen Kampher, wenn es gehörig rektifizirt ist und sehr kalt gehalten wird, und wenn ferner die hineinströmende Salzsäure vorher getrocknet worden. Sobald die Operation beendigt ist, sammelt man auf einem Filter die entstandenen Krystalle. Die Mutterlauge in einer Schale der Luft ausgesetzt, erstarrt bald. Wiederholt man diese Operation nach und nach mit den neuen Mutterlaugen, so erhält man neue Krystalle und mehr künstlichen Kampher als man dem Gewichte nach Zitronenöl angewendet hat. Uebrigens bleibt stets eine variable Menge des flüssigen Produktes von aromatisch thymianähnlichem Geruch zurück, welches mehr Salzsäure als das feste Produkt zu enthalten scheint.

Der künstliche Zitronenkampher ist im reinem Zustande vollkommen weiß, riecht schwach und unangenehm. Nach Saussure krystallisirt er in rechtwinkeligen vierseitigen Prismen. Diese Krystalle sind blättrig und perlmutterglänzend.

Dieser Kampher schmilzt bei 41°, folglich leicht in kochendem Wasser, welches ihn von überschüssiger Salzsäure reinigt, die zuweilen vorhanden seyn kann, welche ihn aber nicht verändert. Die geschmolzene Verbindung krystallisirt stets beim Erkalten zur stark glänzenden Masse.

Dieser Körper zersetzt sich durch Destillation theilweise und zwar um so mehr, je langsamer die Destillation vor sich geht. Das übergehende Produkt enthält ein flüchtiges, weißes, durchsichtiges Oel, welches salzsäurehaltig ist und eine variable Menge Kampher enthält.

Der künstliche Zitronenkampher enthält:

20 At. Kohlenstoff . .	57,97
18 At. Wasserstoff . .	8,51
2 At. Chlor	33,52
	100,00

und es läßt sich dessen Mischung genau durch die Formel

$$C^{20} H^{16} + Ch^2 H^2$$

ausdrücken. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das ätherische Oel mit der Säure zu gleichen Volumen verbunden.

Der Zitronenkampher würde sonach aus einem Volum Salzsäure und einem Volum Kohlenwasserstoff bestehen, welcher Letztere seinerseits aus fünf Volumen Kohlenstoff und vier Volumen Wasserstoff zusammengesetzt ist. Es findet hier dasselbe Verhältniß statt, wie bei der Basis des künstlichen Terpentinölkampfers, aber mit halb so großer Verdichtung. Diese beiden Oele sind also isomerisch, weil sie aus denselben Elementen bestehen, in demselben Verhältniß miteinander verbunden, aber mit verschiedener Sättigungskapazität.

Wie der Terpentinölkampher, zersetzt sich auch der Zitronenkampher durch Alkalien und liefert ein Oel, das meiner Analyse zufolge, gerade so zusammengesetzt ist, wie das ursprünglich angewandte Oel.

Kapitel XVI.

Kopaivaöl, Kopaivaharz und Kopaivabalsam (Huile de copahu, resine et bauue de copahu).

3288. Im Handel kommt unter dem Namen Kopaivabalsam eine Substanz vor, welche in Brasilien und auf den Antillen aus mehreren Pflanzen des Genus copaifera gewonnen wird. Man erhält sie durch Einschnitte in die Pflanzen wie den gemeinen Terpentin, dem es überhaupt sehr ähnlich zu seyn scheint.

Der Kapaivabalsam besteht aus einem sauern krystallisirbaren Harz und einem flüchtigem Oel, welche beiden die Hauptbestandtheile sind. Die Verhältnisse derselben können etwas variiren, im allgemeinen aber enthält dieser Balsam 40—45 Proz. flüchtiges Oel und 50 Proz. saures Harz. Er enthält außerdem auch etwas Weinharz und zuweilen Spuren von Wasser. Wir haben hier nicht die Absicht den Kapaivabalsam selbst zu untersuchen, sondern nur die Produkte, welche man aus demselben abscheidet, denn der Balsam ist nur ein Gemenge, welches erst später einer nähern Betrachtung unterworfen werden soll.

Durch Destillation giebt der Kopaivabalsam sein flüchtiges Oel ab und läßt ein gelbes durchsichtiges Harz zurück; behandelt man dieses mit Naphtha, so löst es sich fast gänzlich auf. Man erhält dann ein oder zwei Prozente eines unlöslichen Rückstandes, welcher das Weichharz bildet. Der lösliche Antheil ist dagegen das krystallisirbare und saure Harz.

Kopaivaöl. Ist dieses Oel gehörig rektifizirt, dann durch stundenlanges Digeriren mit Chlorcalcium ausgetrocknet, so wiegt es 0,878. Es kocht bei 245°, ist farblos, schmeckt scharf und riecht eigenthümlich aromatisch. Absoluter Alko-

hol löst zwei Fünftel seines Gewichtes davon auf. Von käuflichem Weingeist braucht man dagegen fünf und zwanzig Theile, um einen Theil des Oels aufzulösen. Der Schwefelkohlenstoff und der Schwefeläther lösen es in allen Verhältnissen auf. Das Kalium kann darin unverändert aufbewahrt werden. Es löst den Schwefel und den Phosphor auf; es absorbirt das Chlor und wird dadurch trübe und klebrig. Auch das Jod löst es auf und färbt sich; aber wenn man einige Tropfen Oel auf Jod fallen läßt, so entbindet sich Wärme und Hydriodsäure wird sogleich gebildet.

Die konzentrirte Schwefelsäure färbt das Oel hyacinthroth und ertheilt ihm Harzkonsistenz, dabei erhitzt sich das Gemenge stark. Die schwache Salpetersäure verwandelt es in eine Harzsubstanz; die konzentrirte Säure greift es schnell an, unter Bildung von Gas und vielen Dämpfen.

Die Salzsäure verbindet sich mit ihm und bildet ein krystallisirbares Salz. Es löst die Bernsteinsäure, Benzoesäure und Cyanwasserstoffsäure auf, ohne sich jedoch damit zu verbinden. Die Eigenschaften dieses Oels, so wie eine Analyse desselben von Henry und Plisson, haben gelehrt daß dasselbe keinen Sauerstoff enthält. Neuere Untersuchungen von Blanchet haben uns mit seiner Natur besser bekannt gemacht; es ist mit dem Zitronenöl isomerisch und ist wie dieses aus $C^{20} H^{16}$ zusammengesetzt und zwar ganz mit derselben Kondensation.

3289. Salzsaures Kopaivaöl. Läßt man einen Strom trocknes salzsaures Gas in Kopaivaöl gehen, so setzen sich Krystalle ab und es bleibt ein öliges rauchendes Produkt zurück, das mit Säure gesättigt ist.

Die Krystalle sind farblos, riechen nach Kampher, schmecken aromatisch bitter und lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol auf. Die Salpetersäure löst sie unverändert auf. Die Schwefelsäure greift sie nicht an. Bei 54° schmelzen sie und bei 185° kochen sie.

Diese Verbindung, welche wirklich vom salzsauren Zitronenöl durch seine chemischen und physikalischen Eigenschaften sich unterscheidet, ist jedoch nach Blanchet in gleichem

Verhältniß zusammengesetzt und läßt sich durch die Formel $C^{20} H^{16} Ch^2 H^2$ ausdrücken.

3290. Kapaivasäure. Zur Vermeidung der Umschreibungen, nennen wir so das krystallisirbare saure Harz, von welchem bereits oben die Rede war.

Um es krystallisirt zu erhalten, löst Schweitzer neun Theile Kapaivabalsam in zwei Theilen Ammoniak auf und stellt das Gemisch an einen kalten und ruhigen Ort. Wenn die sich bildenden Krystalle nach einiger Zeit herausgenommen, mit Aether gewaschen und in Alkohol wieder aufgelöst werden, erhält man durch freiwilliges Verdunsten die reine Kapaivasäure. Es ist nicht vollkommen erwiesen, daß dieses krystallisirbare Produkt und das im Petroleum lösliche Harz identisch sind, und dieß Letztere könnte noch mehrere Produkte enthalten.

Rose hat neuerlich dieses krystallisirbare Harz untersucht und gefunden, daß es sich mit den Basen verbindet und Substanzen liefert, welche alle Eigenschaften der Salze haben. Es ist sonach eine wahre Säue, welche geradeso wie das Kolophon zusammengesetzt ist, nämlich aus $C^{80} H^{64} O^4$.

Um sein Atomgewicht zu bestimmen, hat Rose das Salz analysirt, welches es mit Silberoxyd bildet. Man bereitet dasselbe, indem man eine weingeistige Auflösung von salpetersaurem Silber in eine Auflösung des Harzes in Alkohol gießt. Giebt man etwas Ammoniak hinzu, so fällt eine Verbindung von Harz mit Silberoxyd nieder, welche sich in einem Ueberschuß von Ammoniak vollständig wieder auflöst. Der Niederschlag ist krystallisirt und behält seine krystallinische Beschaffenheit bei, selbst nach dem Austrocknen. In Alkohol ist er wenig löslich.

Nach Rose's Analyse enthält die Säure viermal mehr Sauerstoff als das Oxyd, und das kopalsaure Silberoxyd wird ausgedrückt durch die Formel.

$$C^{80} H^{64} O^4, Ag O.$$

Die Kapaivasäure liefert mit Bleioxyd und Kalk Verbindungen von sehr bestimmter Zusammensetzung. Diese Salze sind ganz ähnlich zusammengesetzt wie das Silbersalz.

Man hat seit langer Zeit die Produkte untersucht, welche sich bilden, wenn das in Naphtha lösliche Kapaivaharz mit Mineralbasen sich verbindet.

Mit Kali bildet dieses Harz eine lösliche bittere Verbindung von unangenehmem Geruch, welche leicht durch Säuren zersetzt wird. Das Natron verhält sich auf gleiche Weise.

Mit dem Ammoniak bildet es eine im Aether und Alkohol lösliche Verbindung, die sich aber nicht im Wasser auflöst. Durch doppelte Wahlverwandtschaft kann man alle übrigen Verbindungen darstellen, welche im Wasser nicht löslich sind. Das Magnesiasalz, welches man aus kapaivasauren Kali und schwefelsauren Magnesia erhält, ist ein Niederschlag, der sich kneten läßt und nach dem Trocknen ziemlich kohärent ist.

Die essigsauren Salze der letzten Abtheilungen werden durch eine Weingeistlösung der Kapaivasäure gefällt. Der Alkohol löst die meisten im Wasser unlöslichen kapaivasauren Salze. Der Aether löst beinahe alle diese Salze auf.

Aus den Untersuchungen, welche mit dem Kapaivabalsam angestellt worden, geht klar hervor, daß er eines oder mehrere Oele enthält, welche mit dem ätherischen Zitronenöl isomerisch sind und die, indem sie sich oxydiren, Harze bilden, welche mit dem Kolophon selbst wieder isomerisch sind.

Kapitel XVII.

Terpentinöl und seine Verbindungen.

Kind, Trommsdorff Journ. der Pharm. XI, 2, 132. und Trommsdorff ebendaſ. XI, 2, 135. — Cluſel, Chomet und Boullay, Ann. de Chim. LI, 270. — Thenard, Mém d'Arcueil II, 26. — Th. v. Sauſſure, Ann. de Chim. et Ph. XIII, 239. — Oppermann, a. a. O. XXXXVII, 225. Dumas, Poggend. Ann. XXIX, 125. Blanchet und Sell, Journ. de Pharm. XX, 224. — Boiſſenot u. Perſoz, ebendaſ. II, 214.

3291. Das Terpentinöl wird durch Deſtillation mit Waſſer aus einem faſt flüſſigen weichen Harze gewonnen, welches man im Handel unter dem Namen Terpentin kennt und das von verſchiedenen Pinusarten herrührt.

So wie das Terpentinöl im Handel vorkommt, enthält es mehr oder weniger Harz, das durch die Einwirkung der Luft gebildet worden, und um es ganz rein zu haben, muß man es noch einmal mit Waſſer oder wenigſtens bei ſehr niedriger Temperatur deſtilliren.

Im reinen Zuſtand iſt es farblos, klar, leichtflüſſig und beſitzt einen beſondern unangenehmen Geruch. Bei 22° hat es nach Sauſſure ein ſpez. Gewicht von 0,86. Bei 156° fängt es an zu kochen.

Das Terpentinöl iſt durch viele Chemiker analyſirt worden: Die Analyſen aber bieten ſehr verſchiedene Reſultate dar, was nur allein vom Waſſer herrührt, welches mit dem Terpentinöl gemengt ſeyn kann. Dieſe Eigenſchaft erklärt zur Genüge, warum einige Chemiker 4 bis 5 Prozente Sauerſtoff in dieſem Oele gefunden haben, während es doch im reinen Zuſtand gar nichts davon erhält.

Um es ganz rein herzuſtellen, muß man das käufliche Terpentinöl mit etwas Aetzkalk ſchütteln, um es von Säure und Waſſer zu befreien. Man ſondert hierauf den Kalk und

destillirt vorsichtig. Das erhaltene Produkt wird zum zweiten Mal destillirt und dann 24 Stunden lang mit zerstoßenem Chlorcalcium digerirt, das sich des Wassers bemächtigt, welche das Oel noch zurückgehalten haben könnte. Ich habe bis jetzt gefunden, daß das also gereinigte Terpentinöl stets auf gleiche Weise zusammengesetzt ist. Aus Blanchet's und Sell's Versuchen und aus den Gesammtbeobachtungen, welche man hinsichtlich der Einwirkung der Salzsäure auf dieses Oel gemacht hat, geht aber nichts destoweniger hervor, daß es zwei oder mehrere verschiedene Oele enthält, welche aber wahrscheinlich isomerisch sind. Dieser Gegenstand muß aufs Neue wieder untersucht werden, was nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse um so leichter ist. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Terpentinöls wurden an einem gewöhnlichen rektifizirten Oel näher bestimmt. Meiner Analyse zufolge enthält es

40 At. Kohlenstoff . .	1530,40	88,5
32 At. Wasserstoff . .	200,00	11,6
	1730,40	100,0

Die Dichtigkeit seines Dampfes habe ich mehrere Male bestimmt und stets 4,765 oder 4,764 gefunden; die Rechnung aber giebt:

10 Vol. Kohlenstoffdampf . .	4,213
8 Vol. Wasserstoff	0,550
	4,763

3292. Salzsaures Terpentinöl. Unter den verschiedenen Verbindungen, welche das Terpentinöl mit den Säuren zu bilden scheint, ist die sog. salzsaure besonders merkwürdig und hat die Aufmerksamkeit vieler Chemiker auf sich gezogen. Die Verbindung, welche beide Substanzen miteinander bilden, wurde künstlicher Kampher genannt und von Kind zuerst dargestellt.

Um sie zu erhalten, leitet man trocknes salzsaures Gas in Terpentinöl, welches man mit Eis umgiebt. Ohne die Abkühlung erhitzt es sich und die Salzsäure wird dann nicht vollkommen absorbirt. Man läßt die Masse 24 Stunden lang ruhig stehen und erhält dann ein größeres oder geringeres Quantum einer weißen krystallinischen Substanz, welche

sich aus einer braunen und rauchenden Mutterlauge absetzt. Die Chemiker, welche das Terpentinöl in künstlichen Kampher zu verwandeln suchten, sind gar nicht über die Menge einig, welche man daraus erhalten kann; einige behaupten, das Terpentinöl liefert nur ein Viertel seines Gewichtes, andere dagegen wollen das Drittel oder die Hälfte erhalten haben. Endlich hat Thenard, der den Versuch äußerst sorgfältig anstellte, gefunden, daß 100 Th. Terpentinöl selbst bis 110 Th. krystallisirten Kampfer geben; diese 100 Th. ätherisches Oel hatten beinahe ein Drittel ihres Gewichtes Salzsäure absorbirt und der Kampher hatte durch Auspressen ein saures, farbloses, rauchendes Liquidum abgegeben, welches ungefähr ein Fünftel des angewandten Terpentinölgewichtes betrug.

Dieser Unterschied in der erzeugten Kamphermenge hängt von einem durch Blanchet und Sell bezeichneten Umstand ab. Diese Chemiker nehmen nämlich an, daß das Terpentinöl zwei isomerische Oele enthält, welche alle beide sich mit den Säuren verbinden können. Das eine derselben würde den eigentlichen künstlichen Kampher und das andere eine liquide Verbindung bilden. Diese Letztere ist noch nicht untersucht worden, aber seine Existenz, die nicht mehr zweifelhaft ist, erklärt nunmehr genügend die oben angedeuteten Verschiedenheiten im Verhalten gegen Salzsäure; denn im käuflichen Terpentinöl variirt wahrscheinlich das Verhältniß dieser isomerischen Oele.

Der künstliche Terpentinölkampher besteht aus

40 At. Kohlenstoff . .	70,03
34 At. Wasserstoff . .	9,72
2 At. Chlor	20,25
	100,00

und diese Zusammensetzung läßt sich durch die Formel $C^{40} H^{32}$, $Ch^2 H^2$ ausdrücken, nämlich durch gleiche Volume Oel und Säure.

Da diese Analyse mit derjenigen nicht übereinstimmte, welche Oppermann lieferte, so wurde sie mit Kampher vorgenommen, welcher aus wohl gereinigtem Terpentinöl berei-

tet worden und den ich vorher selbst mit aller erdenklichen Sorgfalt rein herzustellen bemüht war.

Der künstliche Kampher oder eigentlich das salzsaure Terpentinöl bildet schneeweiße, mehr oder minder voluminöse Krystalle, je nach der Sorgfalt, die man auf die Krystallisation verwendete; er riecht eigenthümlich und zwar ähnlich dem gewöhnlichen Kampher. Diese Substanz schmilzt bei einer Wärme, die 100° übersteigt; der Alkohol von 0,806 löst bei 14° den dritten Theil seines Gewichtes auf, und wenn man die Auflösung bei höherer Temperatur sättigt, so krystallisirt der Ueberschuß beim Erkalten heraus. Dieser Körper ist flüchtig, aber erleidet dabei eine Veränderung, denn versucht man ihn in einer Retorte zu destilliren, so ist das erhaltene Produkt immer sauer und riecht stark nach Salzsäure, woraus man auf partielle Zersetzung schließen darf.

Oppermann zeigte, daß der künstliche Kampher, der durch Kalk zersetzt wird, sich in Chlorcalcium und Wasser verwandelt, während sein Kohlenwasserstoff frei wird. Dieser Versuch gelang sehr gut, wenn man im Oelbad schnell ein Gemenge von künstlichem Kampher und zwei bis dreimal so viel Aetzkalk destillirte. Das erhaltene Produkt wird wieder mit Aetzkalk gemengt und auf dieselbe Weise noch fünf oder sechsmal destillirt. Man erhält endlich drei Viertel des angewandten Kampferggewichts in einem farblosen Oel, welches geradeso zusammengesetzt ist wie das Terpentinöl.

Um es von den noch darin befindlichen Spuren von künstlichem Kampher, die es hartnäckig zurückhält, zu reinigen, kann man es über Baryt oder über eine Legirung von Kalium und Antimon destilliren. Indem man die ersten Produkte auffängt, erhält man ein klares Oel, welches dem Terpentinöl seiner Elementarzusammensetzung der Dichtigkeit seines Dampfes und fast aller übrigen Eigenschaften nach gleicht, das aber erstarrt, wenn Salzsäure darauf einwirkt, ohne dabei einen flüssigen Rückstand zu geben. Es ist dieß die Basis des künstlichen Kamphers, das nunmehr von jenem andern Oel geschieden ist, welches dieselbe in dem gemeinen Terpentinöl begleitet.

Leitet man Salzsäure in Terpentinöl, so erzeugt sich, abgesehen von der bereits beschriebenen Substanz, eine rauchende flüssige Verbindung, welche leichter als das Wasser ist und welcher dieses seine Säure nicht entzieht. Diese Substanz hat einen eigenthümlichen sehr stechenden Geruch. Bei der Destillation giebt sie anfangs das salzsaure Gas ab, welches bloß darin aufgelöst war, dann einige Tropfen eines dicken Oels und endlich ein hellgelbes Oel, welches die Verbindung selbst zu seyn scheint. In der Retorte bleibt eine pechähnliche Masse, welche das Produkt der umgeänderten Substanz zu seyn scheint. Behandelt man die flüssige Verbindung mit kohlensaurem Natron, so bemächtigt sich dieses des Säureüberschusses und die Verbindung wird farblos und leichter. Noch ist diese Substanz nicht genau genug untersucht und selbst nicht analysirt. Die Analyse hat ihre Schwierigkeiten, denn dieses Produkt muß aus einer, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Verbindung bestehen, welche starren künstlichen Kampher enthält, der sich nur sehr schwierig wird ganz abscheiden lassen.

3293. Terpentinölhydrat. Mit diesem Namen glauben wir ganz zweckmäßig eine Substanz bezeichnen zu dürfen, welche zwar schon durch viele Chemiker beobachtet oder untersucht worden ist, über die uns aber noch immer genauere Angaben fehlen.

Geoffroy hatte durch Destillation des Terpentinöls ein krystallinisches Sublimat erhalten. Tingry hatte beobachtet, daß dieses Oel durch langes Stehen in Flaschen, deren Wände mit nadelförmigen Krystallen auskleidete. Auch Boissenot und Persoz haben Krystalle erhalten, als sie das Oel einer Kälte von 17° unter 0° aussetzten. Wahrscheinlich sind die Krystalle in beiden ersten Fällen identisch und die Letzteren bilden ein eigenthümliches Produkt, über das uns noch die nähere Kentniß fehlt.

Soviel steht jedoch fest, daß das wasserhaltige Terpentinöl, wenn es ruhig steht, Krystalle absetzt, welche sich an jedem Punkte des Gefäßes zeigen, wo sich ein Wassertröpfchen befindet. Diese hat Tingry beobachtet und man findet sie in fast allen alten Terpentinölflaschen. In einem Ballon,

welcher Terpentinöl und Wasser enthielt, habe ich ihre fortschreitende Bildung beobachten können und gesehen, wie jeder Wassertropfen sich in einigen Tagen in eine Krystallgruppe verwandelte.

Gewiß ist es auch, daß man durch Destillation eines alten Terpentinöls ein wäßriges Liquidum erhält, welches mehr oder weniger von dem nämlichen Produkte enthält.

Endlich ist es nicht unwahrscheinlich, daß diese Substanz sich auch in andern ätherischen Oelen bildet, wie z. B. in Basilikumkrautöl und bei'm Kardamomenöl, wie wir weiter unten sehen werden.

Diese Substanz ist farblos, geschmack- und geruchlos; sie krystallisirt in rhomboidalen Prismen von 84° und 96°, welche gewöhnlich sternförmige Gruppen bilden. Sie ist schwerer als Wasser. Auf glühende Kohlen geworfen, schmilzt sie und verflüchtigt sich zum weißen dicken Rauche, der nach Harz riecht. Sie schmilzt bei 150° und sublimirt 155°, allein diese beiden Punkte scheinen mir nicht genau bestimmt zu seyn. Zur Auflösung erfordet es 200 Th. kaltes Wasser, vom heißen aber bedarf es nur 22 Th., krystallisirt aber beim Erkalten wieder aus der letztern Auflösung. Der Alkohol löst es auch auf, durch Wasser aber kann es aus dieser Lösung gefäll't werden. Der Aether löst es gleichfalls auf; ferner das kochende Terpentinöl, in welchem es aber beim Erkalten noch aufgelöst bleibt; das Mohnöl löst es in der Wärme auf, beim Erkalten desselben aber krystallisirt es wieder heraus.

Die konzentrirte Schwefelsäure löst es auf, färbt sich da durch roth und nimmt einen Moschusgeruch an; das Wasser fäll't es aus dieser Auflösung. Die konzentrirte Salpetersäure löst es in der Kälte auf und zersetzt es in der Wärme; die Essigsäure löst es sehr leicht, selbst in der Kälte auf. Es scheint, daß es mit Hülfe dieser Säure eigentlich in dem Wasser aufgelöst ist, welches mit dem Terpentinöl überdestillirt. Die Salzsäure löst es in der Wärme auf.

Destillirt man es mit syrupdicker Phosphorsäure, so erhält man Wasser und ein flüssiges Oel, welches Rosmarin- oder Kamphergeruch hat. Wahrscheinlich bemächtigt sich hier-

bei die Säure des Wassers und das Terpentinöl wird dann frei.

Alle Eigenschaften dieses Körper stimmen also mit der Analyse überein, welche mich und Peligot bestimmte es als ein Hydrat des Terpentinöls zu betrachten. Wir erhielten nämlich, als wir die freiwillig aus dem Terpentinöl, Basilikenkrautöl und dem Oel von Cardomomum minus sich absetzenden Krystalle analysirten, immer dasselbe Resultat, und zwar

C^{40}	1530,4	63,6
H^{44}	275,0	11,4
O^{5}	600,0	25,0
	2405,4	100,0

nämlich,

$$C^{40} H^{32} + H^{12} O^{6}$$

Da wir von diesen drei Substanzen nicht genug zur Untersuchung hatten, so wagen wir nicht zu entscheiden, ob sie wirklich identisch sind, obschon dieß sehr wahrscheinlich ist. So viel aber läßt sich wenigstens mit Zuverläßigkeit behaupten, daß wenn sie auch nicht identisch seyn sollten, sie doch isomerisch sind. Jedenfalls ist die Formel, um die es sich handelt, die des ganz gewöhnlichen Terpentinölhydrats.

Eine Substanz, welche schon durch die einfache Berührung des Wassers mit dem Terpentinöl gebildet wird, muß sich bei vielen Gelegenheiten wieder finden. Ohne Zweifel enthalten die Harze in größerer oder geringerer Menge davon, wie sich bei näherer Untersuchung desselben darthun wird.

Es ist nun noch die genauere Prüfung des Produktes zu wünschen, welches sich aus dem stark erkalteten Terpentinöl absetzt.

3294. Kolophon. Unterwirft man den Terpentin einer gelinden Destillation, so erhält man ein flüchtiges Oel und einen harzigen Rückstand, welcher Kolophon heißt. Diese Substanz besteht aus $C^{80} H^{64} O^{4}$ oder ist als oxydirtes Terpentinöl zu betrachten. Indessen darf man sie nicht als ein homogenes Produkt betrachten, denn nach Unverdorben läßt sich das Kolophon in zwei verschiedene saure Harze scheiden.

Um dieß zu bewerkstelligen, behandelt man das Kolophon mit kaltem Alkohol von 72 Proz. Gehalt und zieht alles aus, was dieses Lösungsmittel aufnimmt.

Der unlösliche Rückstand wird mit kochendem Alkohol behandelt, löst sich darin gänzlich auf und krystallisirt beim Erkalten wieder heraus. Es ist die Sylvinsäure.

Die durch Alkohol in der Kälte aufgelöste Portion liefert, wenn sie durch eine weingeistige Lösung von essigsaurem Kupfer gefällt wird, ein Salz, welches pininsaures Kupfer ist und aus welchem sich die Pininsäure durch irgend eine andere Säure abscheiden läßt.

Die Sylvin- und Pininsäure bilden das Kolophon fast ganz, denn außer beiden findet man nur noch eine Spur eines indifferenten Harzes darin, welches im kaltem Alkohol löslich ist, das aber vom essigsauren Kupfer nicht gefällt wird.

Die Sylvinsäure ist farblos, krystallisirt in rhomboidalen vierflächig zugespitzten Säulen, welche, da zwei Seiten vorherrschend ausgebildet sind, mehr Tafeln gleichen. Sie schmilzt etwas über 100°. Das Wasser löst sie nicht auf, sehr leicht aber der Alkohol und Aether. Kochender Alkohol von 72 Proz. Gehalt löst das Drittel seines Gewichtes auf, setzt aber beim Erkalten einen großen Theil in krystallinischer Form wieder ab. Durch Wasser wird sie aus der Weingeistlösung gefällt. Die flüchtigen und fetten Oele lösen sie in allen Verhältnissen auf.

Die konzentrirte Schwefelsäure löst sie ebenfalls auf, das Wasser aber fäll't sie wieder aus dieser Auflösung; nach Unverdorben hat der Niederschlag die Eigenschaften der Pininsäure. Durch Salpetersäure wird sie in eine andere harzige Säure verwandelt.

Das sylvinsaure Kali, Natron und Ammoniak sind im Wasser löslich; die übrigen sylvinsauren Salze lösen sich nicht darin auf; zuweilen aber lösen sie sich im Aether und selbst im Alkohol. Die sylvinsaure Magnesia namentlich ist im Alkohol löslich.

Die Sylvinsäure ist geradeso zusammengesetzt wie das Kolophon. Sie kann als ein Oxyd des Terpentinöls betrachtet werden, dessen Formel ausgedrückt werden müßte durch

C^{80}	3060,8	79,28
H^{64}	400,0	10,36
O^{4}	400,0	10,36
	3860,8	100,00

Die Auflösung der Sylvinsäure in Alkohol wird durch flüssiges Ammoniak nicht getrübt. Dieses Alkali löst sie auch leicht wieder auf, nachdem sie durch Wasser aus ihrer weingeistigen Auflösung gefällt worden. Das Kali wirkt auf dieselbe Weise, nur darf man keinen Ueberschuß davon zusetzen, wodurch dann ein basisch sylvinsaures Kali niederfällt, welches in einem Ueberschusse der Basis wenig löslich ist.

Bringt man in Alkohol aufgelöste Sylvinsäure mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silber zusammen, so wird nichts gefäll't; fügt man aber zur Flüssigkeit etwas Ammoniak, so erhält man einen weißen pulverigen Niederschlag, der sowohl in Alkohol als in einem Uebeschusse von Ammoniak löslich ist. Derselbe ist das sylvinsaure Silber.

Die weingeistige Lösung der Sylvinsäure wird gefäll't, wenn man sie mit einer weingeistigen Auflösung von essigsaurem Blei mengt. Das Produkt wird durch wiederholtes Waschen mit Alkohol gereinigt, in welchem es nicht auflöslich ist. Dieses sylvinsaure Blei ist ein weißes nicht krystallinisches Pulver, welches wie ein Harz bei gelinder Erhitzung schmilzt.

Nach Rose sind das sylvinsaure Silber und Blei ganz auf gleiche Weise zusammengesetzt; die Säure enthält viermal mehr Sauerstoff als die Basis; ihre Formel ist sonach:

$$C^{80} H^{64} O^{4} + R O.$$

Die Pininsäure gleicht dem Kolophon ganz. Sie löst sich in Alkohol, Aether, in fetten oder flüchtigen Oelen, aber nicht im Wasser. Ihre Auflösungen verändern sich an der Luft und die Säure scheint sich höher zu oxydiren.

Das pininsaure Kali, Natron und Ammoniak lösen sich im Wasser auf, lassen sich aber leicht daraus durch Zusatz eines alkalischen Salzes wieder abscheiden.

Die pininsaureu Salze der übrigen Basen sind im Wasser unlösich, auch im Alkohol lösen sie sich sehr oft nicht auf, viele aber lösen sich im Aether.

Nach Rose ist die Pininsäure durchaus isomerisch mit der Sylvinsäure und läßt sich wie diese durch die Formel $C^{80} H^{64} O^4$ ausdrücken.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese beiden Säuren hervorgehen aus der freiwilligen Oxydation der beiden Oele, welche das gemeine Terpentinöl bilden. Uebrigens bedarf es doch noch genauere Untersuchungen, um dieses genügend zu beweisen.

Kapitel XVIII.

Ammoniaksalze und durch Mineralsäuren gebildete Amide.

3295. Die verschiedenen Verbindungen, die das Ammoniak in Vereinigung mit den Säuren bildet, haben jederzeit das Interesse der Chemiker erregt, und dieses Interesse hat sich in den neusten Zeiten noch gesteigert, in Folge der unbestreitbaren Analogie, die zwischen diesen Zusammensetzungen und den so eben abgehandelten ätherartigen Stoffen statt findet.

Das Ammoniak spielt, wie bekannt, die Rolle einer kräftigen Base, die fähig ist, es mit den alkalinischen Basen aufzunehmen und die in der Ordnung, wie die Basen, nach ihrer größern oder geringern Verwandtschaft zu den Säuren, auf einander folgen, ungefähr denselben Platz, wie die Magnesia, einnimmt. Um eine Quantität einer Base zu ersetzen, die ein Atom Sauerstoff enthält, bedarf es vier Volumina Ammoniak. Der Ausdruck seines Aequivalents ist also

2 At. Stickstoff . .	177,02	82,53
6 At. Wasserstoff .	37,50	17,47
1 At. Ammoniak .	214,52	100,00

wobei unter Atom diejenige Menge dieses Stoffes verstanden ist, welche dieselbe Quantität Säure sättigt, wie ein Atom Kali.

Alle Wasserstoffsäuren verbinden sich mit dem trocknen Ammoniak und gewöhnlich entstehen daraus Zusammensetzungen, die gleiche Volumina beider Gase enthalten. Diese Zusammensetzungen verflüchtigen sich alle ohne Zersetzung und sind wasserfrei. Sie sind alle löslich und man findet leicht in ihren Auflösungen die feinsten Charaktere der Säure wieder, durch die sie entstanden sind, — was sie von den eigentlich sogenannten Aetherarten unterscheidet.

Die trocknen Sauerstoffsäuren verbinden sich nicht mit dem Ammoniak, ohne daß dies eine tiefgreifende Veränderung erfährt und ohne daß sie selbst eine offenbare Modification erleiden, in Folge deren Zusammensetzungen entstehn, die den Amiden analog sind. Diese Erscheinungen sollen, bezüglich auf die Schwefelsäure und schweflichte Säure, im Verfolg näher untersucht werden.

Unter Einfluß des Wassers verbinden sich die Sauerstoffsäuren mit dem Ammoniak, indem sie Salze bilden, die stets mit Hydratwasser verbunden sind — wenigstens nach den bis jetzt über diese Zusammensetzungen angestellten Versuchen.

Man kann sich also die eben bezeichneten Verbindungen auf folgende Weise vorstellen:

Salzsaures Ammoniak = $Ch^2 H^2$, $Az^2 H^6$
Wasserfreies schwefelsaures = SO^3, $Az^2 H^6$
Wasserhaltiges schwefelsaures = SO^3, $Az^2 H^6$, $H^2 O$

Das wasserfreie Sulfat besitzt Eigenschaften, zufolge deren man mit Grund eine Formel vorziehn kann, die jener eines mit Hydratwasser verbundnen Amids analog ist, nämlich

$$SO^2, Az^2 H^4, H^2 O$$

Die Ammoniakverbindungen, wie jene der bereits näher untersuchten Kohlenwasserstoffe, lassen sich also durch Formeln von einer allgemeinen Form ausdrücken. Vier Volumina dieser wasserstoffigen Basen ersetzen stets ein Atom Kali, wie bereits bemerkt worden ist.

3296. Es ist jedoch hier der Ort, eine Theorie wieder aufzunehmen, die bereits Ampère aufgestellt hat, bei Gelegenheit der eigenthümlichen, unter dem Namen ammoniakalischer Hydrüre des Quecksilbers oder des Kaliums und Quecksilbers beschriebenen Verbindungen. Diese Zusammensetzungen, die man mit so viel Grund mit den Legirungen verglichen hat, würden nach Ampère eine Art Metall, bestehend aus 2 Volumina Stickstoff und 6 Volumina Wasserstoff, enthalten. Es hält uns nichts ab, eine solche Zusammensetzung den Metallen an die Seite zu stellen, nachdem man bereits das Cyan dem Chlor und ähnlichen, nichtmetallischen Stoffen an die Seite gesetzt hat.

Nehmen wir diese Base an, so erhalten wir folgende Reihe:

$Az^2 H^4$ = dem Chlor entsprechender Stoff, existirend in den Amiden.

$Az^2 H^6$ = Ammoniak.

$Az^2 H^8$ = den Metallen entsprechender Stoff. Ammonium.

$Az^2 H^8 O$ = Ammoniumprotoxyd.

$Az^2 H^8 Ch^2$, = salzsaures Ammoniak oder vielmehr Chlorammonium.

$Az^2 H^8 O, SO^3$ = schwefelsaures Ammoniak oder vielmehr schwefelsaures Ammoniumprotoxyd,

so wie entsprechende Formeln für die übrigen bekannten Ammoniaksalze. Z. B. die Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit dem Ammoniak würde sich nothwendigerweise als ein Amid darstellen.

Die hauptsächlichsten Vortheile, welche diese Theorie darbietet, sind, so weit ich sie zu würdigen vermag, folgende:

Sie erklärt die Bildung der so merkwürdigen Amalgame, wodurch sie zuerst veranlaßt wurde.

Nach ihr verschwinden die Hydrochlorate, Hydriodate und andere entsprechende Salze des Ammoniaks, deren Existenz die Theorie der Chlorüre, Jodüre ꝛc. stört.

Sie verleiht den Ausdrücken der Doppelchlorüre, Doppeljodüre und andrer entsprechender Zusammensetzungen, die Ammoniakverbindungen enthalten, eine vollkommene Einfachheit, während nach der andern Theorie diese Formeln complicirt und von ungewohnter Form sind.

Sie erklärt sehr wohl, wie das Ammoniak die Rolle einer Base spielt, nachdem nämlich nicht mehr dieses es ist, was als Base auftritt, sondern ein Oxyd, gebildet durch Vereinigung des Ammoniaks mit dem Wasser. Dieses Oxyd kann daher ganz und gar mit dem Kali oder Natron verglichen werden.

Sie erklärt den Isomorphismus der Ammoniaksalze mit den entsprechenden Verbindungen des Kaliums und Natriums besser; denn das Ammonium entspricht z. B. ganz dem Kalium und das Ammoniumoxyd dem Kali.

Hier nun auch ihre Unbequemlichkeiten:

Sie beruht auf der Existenz einer Verbindung Az^2, H^8, die noch nicht für sich dargestellt worden.

Ferner auf der Existenz eines Ammmoniumoxydes $Az^2 H^8 O$, das uns gänzlich unbekannt ist; wiewohl das Ammoniak und das Wasser es bilden können und man diese beiden Stoffe unter den ihrer Vereinigung möglichst günstigen Umständen einander genähert hat.

Sie führt zur Annahme der Existenz einer großen Anzahl unbekannter Verbindungen, welche alle bekannten Wasserstoff-Verbindungen, in jenen Erzeugnissen, welche diese durch ihre Vereinigungen mit den Säuren gewähren, ersetzen müssen.

Sie nöthigt also, eine große Anzahl hypothetischer Kohlenwasserstoffe anzunehmen, welche die Rolle von Metallen spielen würden, — eine zwar mögliche, doch ohne Beweis schwerlich anzunehmende Sache.

So sind denn, wie dies bereits angedeutet worden, die Theorie der Aetherarten und jene der Ammoniakverbindungen so eng mit einander verknüpft, daß wahrscheinlich durch das Loos der einen für die anderen entschieden werden wird. Diejenigen, welche dem Schwefeläther die Rolle einer Base zutheilen, werden das Ammoniumoxyd zulassen; diejenigen, welche das Ammoniak als eine Base betrachten, müssen den Kohlenwasserstoff und seine Analoga dieselbe Rolle spielen lassen. Indem wir gezeigt haben, daß beide Theorien zulässig sind, haben wir eine richtige Vorstellung von dem Stande der Sache gegeben; indem wir den letztern Gesichtspunkt vorziehen, sind wir der allgemeinen Meinung gefolgt.

Die Chemiker, die ihre Aufmerksamkeit auf die Philosophie der Wissenschaft gerichtet haben, sind sämmtlich von den Schwierigkeiten übrrrascht worden, welche die Geschichte des Ammoniaks erregte; und seit langer Zeit haben sie gesucht, irgend ein metallisches Radical zu entdecken, um diesen Stoff der großen Familie der Oxyde anreihen zu können. Seit den erfolglosen, von Davy und Berzelius vor zwanzig Jahren gemachten Versuchen ist man zu der ersten Idee

zurückgekehr, wonach das Ammoniak an und für ſich die Rolle einer Baſe ſpielt. Dieſe beinahe vergeſſene Erörterung ward nun vermöge ihres Zuſammenhangs mit der Theorie der Aetherarten wieder angeregt.

Es iſt unmöglich das Umfaſſende und Erhabne eines Geſichtspunktes zu verkennen, von dem aus alle dieſe ſo verſchiedenen Verbindungen auf die bekannten Geſetze, die in jenen der Metalloxyde herrſchen, zurückgeführt erſcheinen würden. Man wird ſich alſo nicht wundern, wenn ich, bei mancher Gelegenheit, ungeachtet der Gründe, die mich bewogen haben, der entgegengeſetzten Anſicht zu huldigen, mich der eben bezeichneten zugeneigt habe.

Von einer andern Seite betrachtet, verhält es ſich immerhin auch nicht wie mit einer einzeln ſtehenden Thatſache, wenn man dem Ammoniak die Rolle einer alkaliniſchen Baſe zutheilt. Man ſieht hierin nur eine Folge eines Princips, das nicht weniger umfaſſend und der Aufmerkſamkeit werth iſt, als das vorher erwähnte. In der That iſt es nicht naturgemäß, anzunehmen, daß der Waſſerſtoff in Vereinigung mit den einfachen Stoffen bald Säuren, bald Baſen bilden könne, je nachdem ſeine Eigenthümlichkeiten dem antagoniſtiſchen Element gegenüber vorherrſchen oder unterliegen?

Wenn die Theorie des Ammoniums allgemein angenommen worden wäre, würden der Schwefeläther und ſeine Analoga die Rolle einer Baſe zugetheilt erhalten haben. In dem ganzen Vereine der bekannten Erſcheinungen ſind es nur jene, welche ſich auf die Theorie der Subſtitutionen beziehen, die nur aus einer bloßen Hypotheſe — jener, welche in dieſem Werk angenommen worden, — zu erklären ſind. So iſt, wenn ich nicht irre, der Stand der Sache, indem ich dieſe Zeilen ſchreibe. Wie in allen Uebergangsperioden in den Wiſſenſchaften haben die zahlreichen Thatſachen, die ſeit einigen Jahren unterſucht worden ſind, indem ſie den Kreis der Unterſuchung erweiterten, ſtatt die Frage, welche die erſten Schwierigkeiten veranlaßte, aufzuhellen, im Gegentheil unſre Zweifel vermehrt.

Dieſe Hypotheſen bei Seite laſſend, werden wir uns hier an die reine und einfache Darſtellung der Thatſachen

halten, bis die Erfahrung entschieden haben wird. Wir werden also das Ammoniak als eine Base an und für sich betrachten.

3297. Die allgemeinen Charactere der Ammoniaksalze verdienen einige Aufmerksamkeit, insofern sie jenen der Kali- oder Natronsalze sehr analog sind; wiewohl ihre Zusammensetzung sie gerade jenen Aetherarten sehr nahe bringt, welche sich von ihnen durch ihre Eigenschaften in hohem Grade unterscheiden.

Die Ammoniaksalze sind sämmtlich löslich, farblos und von stechendem Geschmack. Sie sind alle fest, ausgenommen das basische Fluoborat. Sie sind neutral, basisch oder sauer, je nach den Verhältnissen der Säure zur Base. Die basischen Salze haben gewöhnlich einen ammoniakalischen Geruch.

Viele von ihnen und namentlich jene, welche gasförmige Säuren enthalten, verflüchtigen sich ohne Veränderung. Diejenigen, welche beständige Sauerstoffsäuren enthalten, zersetzen sich durch die Wärme, indem sie verschiedene Produkte geben, unter denen die Amide zu suchen wären.

Das Chlor zersetzt jederzeit ihre Base, indem es Stickstoffchlorür bildet oder den Stickstoff frei werden läßt.

Das Kaliumamalgam bildet mit allen diesen Salzen das bereits untersuchte ammoniakalische Hydrür.

Die Basen der ersten Abtheilung scheiden daraus in der Kälte das Ammoniak ab. Theilweise bewirkt eben dies die Magnesia, und so verhält es sich auch mit den Oxyden von Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt und überhaupt mit den Oxyden, die mit dem Ammoniak Doppelsalze bilden.

In den Ammoniaksalzen findet sich die Säure mit allen ihren Characteren wieder. So fällt das Hydrochlorat die Silbersalze und besitzt alle Eigenschaften der aufgelösten Chlorüre; das Sulfat fällt die Barytsalze und gleicht völlig den löslichen metallischen Sulfaten u. s. w.

Man kann also gewissermassen festsetzen, daß in dieser Klasse von Salzen Base und Säure leicht und schnell jenen Gesetzen folgen, nach welchen die Reactionen der Säuren, der Basen oder der Salze auf die Salze geschehen, d. h. den so fruchtbaren Gesetzen, die Berthollet aufgestellt hat.

Die zusammengesetzten Aetherarten im Gegentheil widerstreben diesen Reactionen, als ob eine zu innige Verwandtschaft ihre Bestandtheile zurückhielte und noch die Wirkung der Zeit mit jener der gewöhnlichen Reactionsmomente zusammentreffen müßte, um ihre Trennung herbeizuführen.

Wir werden nun die vorzüglichsten Charactere der bedeutendsten Arten dieser Familie von Salzen erörtern.

3298. Salzsaures Ammoniak. (Salmiak, Sal ammoniacus, Murias ammoniae.)

Dieses Salz ist lange Zeit ausschließlich angewandt worden, um fast alle Ammoniakverbindungen zu erhalten. Es dient außerdem zu verschiedenem technischem Gebrauche, was ihm eine sehr große Wichtigkeit verschafft hat. Ehedem bezog man es nur aus Aegypten. Gegenwärtig kann seine Bereitung überall geschehen und geschieht auch in jedem Lande.

In Aegypten, wo die gewöhnlichen Brennstoffe selten sind, verwendet man an deren Stelle Kameelmist. Indem dieser Mist verbrannt wird, liefert er einen Ruß, der sich an die Wände der Kamine anlegt und den man sammelt, um sodann daraus durch Sublimation den Salmiak zu gewinnen.

Man bereitet heutzutage das salzsaure Ammoniak in Europa mittels Destillation thierischer Stoffe, die alle während ihrer Zersetzung durch die Wärme eine große Menge kohlensaures oder essigsaures Ammoniak liefern. Die nähere Auseinandersetzung der Processe, die man zur Gewinnung dieses Salzes im Großen anwendet, findet sich im letzten Bande dieses Werkes. Hier werde ich nur eine kurze Beschreibung geben.

Um das salzsaure Ammoniak zu bereiten, destillirt man Knochen oder andere thierische Ueberreste aus metallenen Retorten. Man erhält in den Vorlagen eine braune Flüssigkeit, die viel kohlensaures Ammoniak und empyreumatisches Oel enthält. Diese Flüssigkeit filtrirt man durch eine Schichte Gypspulver. Hiedurch erfolgt eine doppelte Zersetzung. Das kohlensaure Ammoniak verwandelt sich in schwefelsaures Ammoniak und der schwefelsaure Kalk in unlöslichen kohlensauren Kalk. Diese Zersetzung macht sich sehr gut, ungeachtet der geringen Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes, und man

begreift, daß ſie wirklich mit Vortheil benützt wird in allen Ländern, wo man Gyps in Ueberfluß antrifft. In den Ländern, wo man keinen Gyps findet, wendet man Eiſenvitriol an. In beiden Fällen erhält man nach der Filtration aufgelöſtes ſchwefelſaures Ammoniak. Man engt die Flüſſigkeit ein und fügt Seeſalz hinzu. Indem man die Abdampfung fortſetzt, zerſetzen ſich das Seeſalz und das ſchwefelſaure Ammoniak gegenſeitig, und durch die Concentration der Flüſſigkeiten erhält man ſchwefelſaures Natron, das ſich in Folge ſeiner geringern Löslichkeit niederſchlägt. In der Mutterlauge bleibt aufgelöſtes ſalzſaures Ammoniak zurück. Man dampft jene ab, um dieſes zum Kryſtalliſiren zu bringen, reinigt es durch Umkryſtalliſiren und ſublimirt es.

Man gewinnt auch Salmiak aus den Flüſſigkeiten, die ſich bei der Deſtillation der Steinkohlen zur Erzeugung des Beleuchtungsgaſes bilden. Dieſe Flüſſigkeiten enthalten kohlenſaures Ammoniak, welches man mittels Salzſäure direkte zerſetzt. Auf dieſe Weiſe erhält man ſogleich ſalzſaures Ammoniak.

Man kann dieſes Salz auch aus gefaultem Harn bereiten, der viel aus der Zerſetzung des Harnſtoffes hervorgehendes kohlenſaures Ammoniak enthält.

Endlich findet ſich der Salmiak in der Natur, theils in den Umgebungen der Vulcane, theils in den Spalten mancher im Verbrennen begriffener Steinkohlen-Lager.

Im Handel kommt er gewöhnlich vor in Form halbkugeliger durch die Sublimation erhaltener Kuchen. Dieſe Kuchen ſind dicht, ſchwer, von faſrigem Bruch und halbdurchſichtig. Ihre Weiße iſt verſchieden, je nach ihrem Preiße.

Er beſitzt eine gewiſſe Biegſamkeit, zufolge deren er dem Stößel widerſteht, wenn man ihn pulveriſiren will.

Die primitive Form dieſes Salzes iſt das Octaeder. Man erhält es im Allgemeinen, wenn es auf naſſem Wege zum Kryſtalliſiren kommt, in Anhäufungen, die das Anſehen von Farnkrautlaub oder eines Federbartes haben. Durch Sublimation kann es ſich zu abgeſonderten cubiſchen Kryſtallen verdichten. Wenn es im gefaulten Harne kryſtalliſirt, erhält man es in Würfeln. Aus reinem Waſſer ſchießt es ſtets in

der Gestalt des Octaeders an, wenn sonst die Reinheit der Krystalle deren Gestalt-Bestimmung zuläßt.

Der Geschmack des Salmiaks ist scharf und stechend. Sein specifisches Gewicht ist 1,45. Er löst sich in 2,72 Theilen kalten und in seinem eigenen Gewichte siedenden Wassers auf. An feuchter Luft zerfließt er. In Alkohol ist er löslich. Er verflüchtigt sich ohne Zersetzung, und hat die Eigenthümlichkeit, überzudestilliren, ohne sichtliche Schmelzung zu erleiden.

Seine Bestandtheile sind

4 Vol. Salzsäure . .	455,14	67,67
4 Vol. Ammoniak . .	214,52	32,03
	669,66	100,00

wovon man sich leicht überzeugt, wenn man gleiche Volumina beider Gase unter Queckſilber mischt. Sie verschwinden vollständig und aus der Verbindung geht Salmiak hervor, der sich an die Wände des Gefäßes hängt, worin man die Mischung vorgenommen hat.

Der Salmiak wird angewendet, um gewisse Metalle zu reinigen und besonders das Kupfer, wenn man dieses Metall verzinnen will. Man bedient sich seiner zur Darstellung verschiedener reiner Ammoniaksalze.

Man macht davon Gebrauch, um das Platin aus seiner Auflösung in Königswasser zu fällen. Indem man ihn mit ungelöschtem Kalk destillirt, erhält man Ammoniak. Er bildet einen Bestandtheil eines vorzüglichen Kittes, der in den Künsten für Kessel oder Röhren von Eisen oft angewendet wird.

3299. Hydrobromsaures Ammoniak. Die gasförmige Hydrobromsäure verbindet sich, zu gleichen Raumtheilen, mit dem Ammoniakgas. Es geht daraus eine salzige Verbindung hervor, welche man auch erhalten kann, wenn man die Bromwasserstoffsäure mit dem flüssigen Ammoniak vereint. Man erhält sie außerdem, wenn man das gasförmige oder in Wasser aufgelöste Ammoniak durch Brom zersetzt.

Das hydrobromsaure Ammoniak ist fest, weiß. Wird es in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, so verändert sich seine Farbe etwas ins Gelbliche, und es wird alkalinisch.

Es krystallisirt in Gestalt langer Prismen. Bei der Sublimation erleidet es keine Veränderung.

Dieses Salz enthält

4 Vol. Bromwasserstoffsäure . .	990,80	82,27
4 Vol. Ammoniak	214,52	17,73
	1205,32	100,00

3300. Hydriodsaures Ammoniak. Dieses Salz geht hervor aus der Verbindung gleicher Volumina von Ammoniakgas und Jodwasserstoffsäure. Der einfachste Weg es zu erhalten ist der, daß man flüssige Jodwasserstoffsäure und Aetzammoniak in Berührung bringt und die neutrale Auflösung abdampft. Dieses Salz krystallisirt in Würfeln und zieht, wenn es trocken ist, die Feuchtigkeit der Luft an.

Läßt man eine concentrirte Auflösung dieses Salzes an der Luft stehen, so färbt sie sich dunkelbraun und es bildet sich in der Flüssigkeit freies Ammoniak. Das hydriodsaure Ammoniak löst übrigens, wie das Kaliumjodür, eine sehr große Menge Jod auf.

Dieses Salz enthält

4 Vol. Hydriodsäure .	1591,99	88,13
4 Vol. Ammoniak . .	214,52	11,87
	1806,51	100,00

3301. Hydrofluorsaures Ammoniak. Das neutrale Salz wird erzeugt, wenn man ein Gemenge, bestehend aus einem Theil Salmiak und $2\frac{1}{4}$ Fluornatrium, beide in feingepulvertem Zustande, der Destillation unterwirft. Es bildet sich Chlornatrium und hydrofluorsaures Ammoniak, welches flüchtiger ist als das salzsaure. Berzelius wendet zu dieser Operation einen Platintiegel an, der mit einem concaven Deckel verschlossen wird, dessen Höhlung mit Wasser gefüllt ist: dieses muß, wie es im Verlauf der Operation verdunstet, immer wieder ersetzt werden.

Man giebt sehr gelindes Feuer und kann auf diese Weise das Salz frei von salzsaurem Ammoniak erhalten.

Das neutrale Hydrofluat erhält sich, wenn es trocken ist, gut an der Luft; wiewohl im Wasser sehr löslich, zerfließt es doch nicht. Bei einer wenig erhöhten Temperatur geräth es ins Schmelzen, läßt Ammoniak entweichen und ver-

flüchtigt sich in Gestalt weißer, sehr dichter Dämpfe, die sauer reagiren. Es greift das Glas sehr bedeutend an.

Das neutrale trockne hydrofluorsaure Ammoniak absorbirt eine gewisse Menge Ammoniakgas, das frei wird, wenn man das neue Produkt erwärmt.

Das saure Salz bereitet man, indem man wässeriges Ammoniak in Fluorwasserstoffsäure gießt, bis die Flüssigkeit neutral ist, und die Auflösung bei mäßiger Hitze in einem Gefäße von Platin oder Silber abdampft; ein Theil Ammoniak scheidet sich aus und es entsteht ein saures Salz, das bei einem gewissen Grade von Concentration zu einer körnigen, krystallinischen Masse gesteht. Diese ist in trockner Luft luftbeständig, zerfließt jedoch schnell in der nicht trocknen bei gewöhnlicher Temperatur.

3302. Hydrothionsaures Ammoniak. Das hydrothionsaure Ammoniak wird auf trocknem Wege erhalten, indem man bei niedriger Temperatur Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffsäure, beide im getrockneten Zustande, in Berührung bringt. Um diese Operation vorzunehmen, senkt man auf den Boden einer mit Eis umgebenen, weithalsigen Flasche zwei Röhren, wovon die eine mittelst caustischen Kali's getrocknetes Ammoniakgas, um die andre gleichfalls trocknes Hydrothionsäuregas hindurch gehen läßt. Diese beiden Röhren gehen durch den Stöpsel der Flasche. Eine dritte Röhre gewährt den Gasarten, die bei der Verbindung entweichen, einen Ausgang; sie taucht in Quecksilber, um den Zugang der Luft abzuhalten. Wenn man sehr schönes, hydrothionsaures Ammoniak erhalten will, muß man zuvor den Apparat mit Wasserstoffgas anfüllen. Sobald die Gase in Berührung kommen, verbinden sie sich, und es entstehen durchsichtige, gewöhnlich weiße, bisweilen ein wenig gelbliche Krystalle. Diese Krystalle legen sich an den Wänden der Flasche an. Wenn man ihre Bildung als beendigt betrachtet, nimmt man den Apparat auseinander und schließt die Flasche schleunig mit einem eingeschliffenen Stöpsel. Man muß Sorge tragen, zugleich die Berührung mit der Luft und mit Feuchtigkeit zu vermeiden; denn das Salz ist sehr gierig nach Wasser und wird durch den Sauerstoff der Luft schnell zersetzt.

Diese Krystalle sind sehr flüchtig; in der Flasche selbst verändern sie oft ihre Stelle und begeben sich nach diesem oder jenem Orte, je nachdem ein mehr oder weniger warmer Luftstrom das Glas berührt.

Wenn man sich eine Auflösung von hydrothionsaurem Ammoniak verschaffen will, begnügt man sich, Hydrothionsäure durch eine concentrirte Auflösung von caustischem Ammoniak streichen zu lassen. Man erhält auf diese Weise eine farblose Flüssigkeit, die einen sehr starken Geruch nach Schwefelwasserstoff von sich giebt und in den Laboratorien häufig als Reagens angewendet wird. Der Luft ausgesetzt, absorbirt sie Sauerstoff, wird alkalinisch und nimmt eine mehr oder weniger dunkelgelbe Farbe an, indem durch das Freiwerden eines Theiles Schwefel sich eine dem Polysulfür des Kaliums analoge Verbindung bildet.

Das hydrothionsaure Ammoniak besteht aus zwei Volumina Schwefelwasserstoffsäure und vier Volumina Ammoniak.

3303. Boyle's rauchender Liquor oder geschwefeltes hydrothionsaures Ammoniak. Dieser Stoff, den man betrachten kann als geschwefeltes Ammoniakhydrosulfat, aufgelöst in Ammoniak, wird bereitet, indem man ein Gemenge von einem Theil Kalk, einem Theil Salmiak und einem halben Theil Schwefel der Destillation unterwirft. Man gebraucht hiezu eine steinporcellanene oder gläserne Retorte, an die man eine Verlängerung anpaßt, welche mit einer kleinen, wohl ausgetrockneten, tubulirten Vorlage in Verbindung steht, deren Röhre sich in ein in den Schornstein gehendes, sehr langes Rohr fortsetzt, durch welches die Gase entweichen können. Man erhitzt die Retorte beinahe bis zum Glühen. Bald bildet sich eine gelbliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, die in die Vorlage übergeht, welche man mit Sorgfalt abkühlt und in der sie sich verdichtet. Man bezeichnet sie mit dem Namen: Boyle's rauchender Liquor.

Sie verbreitet in der That an der Luft Dämpfe. In einer mit Sauerstoffgas gefüllten Glocke verhält sie sich wie an der Luft; aber in einer mit Wasserstoffgas oder Stickluft gefüllten Glocke raucht sie kaum oder gar nicht. Sie ist sehr

flüchtig und verbreitet einen unerträglichen Geruch nach faulen Eiern.

Wenn man ihr ungefähr das gleiche Gewicht Schwefelblumen zufügt und das Gemeng umrührt, so löst sich der Schwefel größtentheils auf; die Flüssigkeit wird braun, dichter und verliert viel von ihrer Flüchtigkeit. Sie bildet sodann ein Ammoniakhydrosulfat mit Schwefel im Maximum verbunden.

Die Bildung des Boyle'schen Liquors ist durch Gay-Lussac untersucht worden. Er hat nachgewiesen, daß während des Verlaufs der Operation sich kein Stickstoff entwickelt, sondern nur reines Ammoniak und hydrothionsaures Ammoniak. Das Residuum besteht in Chlorcalcium und Schwefelcalcium und in schwefelsaurem Kalk, ohne eine Spur von Sulfit oder Hyposulfit, was nicht überraschen kann, da die zur Erzeugung des rauchenden Liquors nöthige Temperatur hinreichend ist, um diese letztern Salze in Sulfat und Sulfür zu verwandeln.

Der Wasserstoff der Hydrothionsäure, die in die Zusammensetzung des Liquors eingeht, kann also nur aus der Salzsäure des Salmiaks oder aus dem Wasser, das er bildet, indem er in Chlorcalcium übergeht, herstammen. Man begreift in der That, daß das anfangs durch die Verbindung dieser letztern Säure mit dem Kalk bei niedriger Temperatur gebildete Wasser in der Folge auf das Gemenge von Schwefel und Kalk reagiren und schwefelsauren Kalk und Schwefelwasserstoffsäure hervorbringen kann. Man kann wirklich das salzsaure Ammoniak durch jedes andere Ammoniaksalz ersetzen, wofern dieß mit Hydratwasser verbunden ist oder, wenn dieß nicht der Fall, wofern man außerdem noch Wasser einwirken läßt. Immer erhält man eine mit Boyle's rauchendem Liquor identische Flüssigkeit.

Bei dem noch zweifelhaften Stande der Sachen in Betreff der Theorie der Ammoniaksalze muß man kein Mittel vernachlässigen, dieselbe aufzuklären. Es würde daher sehr interessant seyn, eine Analyse des Boyle'schen Liquors zu versuchen, denn wir kennen die genaue Beschaffenheit dieses Produktes nicht.

Dieser Liquor hat eine gewisse Celebrität erlangt, als sympathetische Tinte. Schreibt man mit einer Auflösung von essigsaurem Blei, so giebt es farblose Schriftzüge, die in einigen Augenblicken schwarz werden, wenn man sie in ein Gefäß bringt, worein man einige Tropfen Boyle'schen Liquor gethan hat. Dieser letztere verbreitet sich als Dunst in dem Gefäße und reagirt auf das Bleisalz vermöge des Schwefelwasserstoffs, welchen er enthält.

3304. Chlorsaures Ammoniak. Man kann verschiedene Wege einschlagen, es zu erhalten. Der beste ist jener, feingepulvertes chlorsaures Kali mit einer Auflösung von kieselflußsaurem Ammoniak zu mengen. Man fügt das Chlorat in kleinen Portionen hinzu, bis sich kein kieselflußsaures Kali mehr bildet. Man kann noch die trocknen Salze wägen und in den zu ihrer gegenseitigen Zersetzung nothwendigen Verhältnissen vermengen, dann Wasser hinzufügen und die Auflösung bei gelinder Wärme abdampfen.

Man erhält auch das chlorsaure Ammoniak, indem man Chlorsäure mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak sättigt. Man muß die Flüssigkeit sehr langsam abdampfen, damit sich kein Ammoniak verflüchtigt.

Dieses Salz krystallisirt in dünnen Nadeln, die im Wasser und im Alkohol sehr leicht löslich sind. Sein Geschmack ist äußerst stechend. Bei einer 100° kaum übersteigenden Temperatur sublimirt es sich. Auf einem warmen Körper verpufft es wie das salpetersaure Ammoniak, aber mit rother Farbe und wie es scheint bei weniger hoher Temperatur. Die Zersetzung dieses Salzes geht dahin aus, Wasser, Chlor und Stickstoff-Deutoxyd hervorzubringen. Der Einwirkung des Feuers in einer Retorte nach und nach ausgesetzt, zersetzt es sich zu einer gewissen Zeit plötzlich und giebt einen röthlichen Dampf, der Vauquelin nicht in salpetrichter Säure besteht; dieser Dampf, in Wasser durch Umrühren aufgelöst, gab ihm einen Rückstand von Stickgas, gemengt mit einer kleinen Quantität Sauerstoffgas oder Stickstoff-Protoxyd. Es ist offenbar, daß die Untersuchung dieser Zersetzung nothwendigerweise von Neuem angestellt werden muß.

Dieses Salz enthält

1 At. Chlorsäure .	942,65	73,47
1 At. Ammoniak .	214,52	17,68
2 At. Wasser . . .	112,50	8,85
	1269,67	100,00

Jodsaures Ammoniak. Man erhält dieses Salz, indem man die Jodsäure oder, was auf eins hinauskommt, die Auflösung von Jod-Perchlorür mit Ammoniak sättigt. Es erscheint in Gestalt kleiner, körniger Krystalle, die mit einem pfeifenden Geräusch unter Verbreitung eines schwachen, violetten Lichtes und von Joddämpfen detoniren, wenn man sie auf glühende Kohlen oder einen warmen Körper wirft. Wenn man es in einer Glasröhre erhitzt, explodirt es.

Bromsaures Ammoniak. Dieses Salz ist nicht näher erforscht.

3305. Schwefelsaures Ammoniak. Das neutrale Sulfat wird im Großen bei der Fabrication des Salmiaks bereiten. Man erhält es, entweder durch Sättigung der ammoniakalischen Flüssigkeit, die man bei der Destillation thierischer Stoffe gewinnt, mit Schwefelsäure, oder indem man diese nämliche Flüssigkeit durch Schichten von schwefelsaurem Kalk filtrirt. In dem einen wie im andern Falle erhält man mit schwefelsaurem Ammoniak geschwängertes Wasser. Man concentrirt diese Flüssigkeit und bringt sie zum Krystallisiren, wodurch man rohes, schwefelsaures Ammoniak bekommt, das mit einer gewissen Menge bei der Destillation erzeugten, empyreumatischen Oeles verunreinigt ist. Man trocknet dieses Salz stark aus, um einen Theil des empyreumatischen Oeles zu verflüchtigen und den andern Theil durch Carbonisation weniger löslich zu machen.

Wenn die Hitze gehörig geleitet wird, so verändert sich das schwefelsaure Salz nicht und es bleibt nicht die geringste Quantität löslichen, öligen Stoffes zurück; so daß, wenn man dieses ausgedörrte Sulfat auflöst und die Flüssigkeit filtrirt, die Auflösung farblos erscheint und nach hinreichender Concentration reines, schwefelsaures Ammoniak liefert. Dieses Salz enthält

1 At. Schwefelſäure . . .	501,16	60,52
1 At. Ammoniak . . .	214,52	25,90
2 At. Waſſer	112,50	13,58
	828,18	100,00

Das ſchwefelſaure Ammoniak kryſtalliſirt in Geſtalt ſechsſeitiger, mit ſechsſeitigen Pyramiden zugeſpitzter Prismen. Es löſt ſich in zwei Theilen kalten Waſſers und einem Theile ſiedenden Waſſers. Es beſitzt einen bittern, ſehr ſtechenden Geſchmack. An der Luft bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, aber wenn es warmer Luft ausgeſetzt wird, ſo verwittert es. Unter dem Einfluſſe einer höheren Temperatur verliert es einen Theil ſeines Ammoniaks und geht in ſaures Sulfat über. Heizt man noch mehr, ſo entwickelt ſich Stickgas, Waſſer, und es bildet ſich Sulfit, das verdampft und ſich in Geſtalt eines weißen Rauches verdichtet. Wahrſcheinlich bildet ſich bei dieſer Zerſetzung ein Stoff, analog jenem, der weiter unten unter dem Namen Sulfamid beſchrieben werden wird.

Das ſchwefelſaure Ammoniak wird bisweilen gebraucht, um den Salmiak bei der Bereitung des flüſſigen Ammoniaks und des unterkohlenſauren Ammoniaks zu erſetzen.

Es verbindet ſich mit der ſchwefelſauren Alaunerde und ſtellt ſodann eine der im Handel vorkommenden Alaunarten dar.

Doppeltſchwefelſaures Ammoniak. Dieſes Salz iſt zerfließlich und löſt ſich in ſeinem eigenen Gewichte Waſſer. Es beſitzt einen ſcharfen und ſauren Geſchmack. Wenn man es in Waſſer auflöſt und ſeine Auflöſung mit Kali oder Natron neutraliſirt, ſo erhält man Doppelſalze, die kryſtalliſiren und durch Calcination ein ſaures Kali- oder Natronſalz geben.

Sulfamid oder waſſerfreies, ſchwefelſaures Ammoniak.

3306. Dieſer Stoff, der neuerdings durch Heinrich Roſe entdeckt und unterſucht worden iſt, wird bereitet, indem man trocknes Ammoniakgas in ein mit waſſerfreier Schwefelſäure gefülltes Gefäß leitet. Um ein gleichförmiges Produkt von beſtändiger Zuſammenſetzung zu erhalten, räth H.

Rose das durch Kali getrocknete Ammoniakgas sehr langsam in das mit wasserfreier Schwefelsäure gefüllte Gefäß zu leiten. Dieses Gefäß muß man beständig kühl erhalten und außerdem muß die Schwefelsäure in dünnen Schichten darein eingetragen seyn. In der That umhüllt das sich bildende Sulfamid die zu großen Tropfen der wasserfreien Schwefelsäure und erlaubt dem Ammoniak nicht mehr, sie zu durchdringen. Alsdann bildet sich manchmal ein saures Produkt, welches das Ansehen des Glases oder des arabischen Gummis hat. Diesen Stoff muß man schleunigst in einem Achatmörser zerstoßen und von Neuem der Einwirkung des trocknen Ammoniakgases unterworfen, wenn man ein neutrales Produkt zu erhalten wünscht.

Dieses Produkt, welches ich Sulfamid nenne, hat das Ansehen eines weißen, leichten Pulvers. Wenn es nicht überschüssige Säure enthält, so zieht es die Feuchtigkeit der Luft nicht an und zersetzt sich nicht; dagegen zieht es Feuchtigkeit an, zerfließt und zersetzt sich gänzlich, wenn es einen erheblichen Ueberschuß von Säure enthält.

Das Sulfamid löst sich sehr leicht in kaltem Wasser; seine Lösung ist neutral oder reagirt nur schwach alkalisch, und hat einen bittern Geschmack, wie jene des gewöhnlichen wasserhaltigen Ammoniaksulfats.

Das Sulfamid ist, wie das wasserhaltige Sulfat, unlöslich in Alkohol; man kann es selbst einige Zeit mit diesem Auflösungsmittel in Berührung lassen, ohne daß es eine Veränderung erleidet.

Wenn man der Auflösung des Sulfamids, selbst in der Kälte, eine Auflösung von Kali zusetzt, so entwickelt sich Ammoniak. Das aufgelöste kohlensaure Kali hat die nämliche Wirkung. Jedoch wenn man es mit wohlgetrocknetem, kohlensaurem Baryt oder dergleichen kohlensaurem Kalk reibt, zeigt sich keine Entwicklung von Ammoniakgas, wie dies bei dem wasserhaltigen Sulfat der Fall ist; um eine solche Entbindung herbeizuführen, muß man das Gemeng naß machen.

Wenn man concentrirte Schwefelsäure auf das Sulfamid gießt, so entbindet sich keine schweflichte Säure; wenn man es mit Schwefelsäure im Ueberschuß bei gelinder Wärme

handelt, ſo löſt es ſich, wiewohl mit Schwierigkeit, auf und ſchlägt ſich aus der Flüſſigkeit nach deren Erkalten wieder nieder.

Das Sulfamid wird durch Feuer zerſetzt wie das gewöhnliche Sulfat; es ſchmilzt und verwandelt ſich anfangs in ſaures Sulfat, dann giebt es Sulfat und Sulfit, die ſich am Halſe der Retorte in Kryſtallen anlegen; zu gleicher Zeit entwickelt ſich Ammoniak.

Wiewohl dieſer Stoff durch ſeine Löslichkeit, ſein Verhalten zum Alkohol u. ſ. w. dem waſſerhaltigen, ſchwefelſauren Ammoniak ſehr ähnlich iſt, ſo unterſcheidet er ſich doch davon in mehreren Beziehungen, ſo daß man ihn nicht den Salzen beizählen kann und genöthigt iſt, ihn als einen Körper eigener Art zu betrachten.

Wenn man eine Löſung von Sulfamid mit einer Löſung eines Barytſalzes miſcht, ſo bildet ſich zwar ein Niederſchlag von ſchwefelſaurem Baryt, aber dieſer Niederſchlag zeigt, ſelbſt nach einer längeren Ruhe und einem längeren Aufwallen, niemals die Menge Schwefelſäure, welche zur Bildung des Sulfamids angewendet wurde.

Die Kalk- und Strontianſalze wirken auf eine noch auffallendere Weiſe ein, wodurch man es leicht von gewöhnlichem Ammoniakſulfat unterſcheiden kann.

Wenn man in eine concentrirte Auflöſung von Sulfamid eine Löſung von Strontiumchlorür gießt, ſo entſteht kein Niederſchlag, während das ſchwefelſaure Ammoniak unter denſelben Umſtänden auf der Stelle einen bedeutenden Niederſchlag von Strontianſulfat giebt. Eine Auflöſung von Chlorcalcium verhält ſich auf gleiche Weiſe.

Wenn man dieſe Flüſſigkeiten zum Sieden bringt, trüben ſie ſich jedoch: aber um alle Schwefelſäure des Sulfamids in Form von Strontian- oder Kalkſulfat zu erhalten, muß man das Gemiſch zur Trockne abdampfen, den Rückſtand mit Salzſäure behandeln und von Neuem trocknen.

Das Sulfamid kann lange in Waſſer aufgelöſt erhalten werden; man kann es ſogar zum Kryſtalliſiren bringen, ohne daß es eine Veränderung erleidet. Es liefert Kryſtalle, die aus Nadeln oder Blättchen zuſammengeſetzt ſind, ſehr ver-

ſchieden von den Kryſtallen, die das ſchwefelſaure Ammoniak gibt.

Dieſer Stoff kann, ſtreng genommen, auf zweierlei Weiſe betrachtet werden. Es hindert uns nichts, darin eine einfache Verbindung von Schwefelſäure und Ammoniak (SO^3, $Az^2 H^6$) zu ſehen, und dann würde ſeine Auflöſung in Waſſer eine einfache iſomeriſche Abänderung der wäſſerigen Auflöſung des gewöhnlichen Ammoniakſulfats ſeyn.

Jedoch führt eine offenbare Analogie darauf, ihn als einen Stoff aus der Familie der Amide zu betrachten, der ſich zum waſſerhaltigen ſchwefelſauren Ammoniak verhalten würde, wie das Oxamid zum ſauerkleeſauren Ammoniak. Auf alle Fälle muß bemerkt werden, daß dieſes neue Amid Waſſer enthält; aber man weiß, daß die Gegenwart des Waſſers die Exiſtenz dieſer Zuſammenſetzungen nicht unmöglich macht; mir ſcheint es angemeſſen, dieſen Stoff als ein Amid von der Formel

$$SO^2, Az^2 H^4, H^2 O$$

zu betrachten.

3307. Unterſchwefelſaures Ammoniak. Es wird bereitet, indem man unterſchwefelſaures Mangan durch hydrothionſaures Ammoniak zerſetzt. Es kryſtalliſirt in Prismen, die in Waſſer ſehr löslich und an der Luft unveränderlich ſind. Dieſe Kryſtalle löſen ſich bei 16° in 0,79 Theilen Waſſer auf.

Schweflichtſaures Ammoniak. Es beſitzt einen kühlenden und ſtechenden Geſchmack. Der Luft ausgeſetzt, abſorbirt es eine gewiſſe Menge Sauerſtoff und verwandelt ſich ſchnell in ſchwefelſaures Ammoniak. Dieſe Umwandlung geht eben ſo ſchnell vor ſich, wenn es in Waſſer aufgelöſt iſt. Außer Berührung mit Luft in einem Deſtillirgefäß erhitzt, zerſetzt es ſich in Waſſer, Ammoniak und ſaures Sulfit, das ſich an den Hals des Gefäßes anlegt. Wenn man die Ergebniſſe dieſer Reaction näher unterſuchte, würde man wahrſcheinlich unter den daraus hervorgehenden Producten eine gewiſſe Menge Sulfimid finden. Dieſes Salz löſt ſich in ſeinem eigenen Gewichte kalten Waſſers und in einer noch kleinern Menge ſiedenden Waſſers. Indem es ſich auflöſt, bringt es eine ſehr beträchtliche Kälte hervor.

Man bereitet es, indem man ſchweflichtſaures Gas in eine Auflöſung von Aetzammoniak leitet.

Sulfimid oder waſſerfreies Ammoniakſulfit.

3308. Die erſten Notizen über dieſen Stoff ſind wir Döbereiner'n ſchuldig, der es in Geſtalt einer ſoliden, lichtbraunen Maſſe erhielt, die ſich ihm in farbloſes Ammoniakſulfit zu verwandeln ſchien, als ſie mit Waſſer zuſammengebracht wurde.

Heinrich Roſe hat neuerdings dieſen Stoff einer aufmerkſamen Prüfung unterworfen.

Wenn man waſſerfreie, ſchweflichte Säure und trocknes Ammoniak verbindet, ſo erhält man eine ſchmierige Maſſe von rother, ins Gelbe ſpielender Farbe. Wendet man Ammoniak im Ueberſchuß an, ſo legt ſie ſich an die Wände des Gefäßes in Geſtalt ſternförmiger Kryſtalle von rother Farbe, die ſich beſonders bei einem gewiſſen Grade von Abkühlung erzeugen.

Dieſe Kryſtalle haben die Zuſammenſetzung eines neutralen Ammoniakſulfits (SO^2, $Az^2 H^6$). Nie bildet ſich ein baſiſches Produkt bei der Operation; aber wenn man einen großen Ueberſchuß von ſchweflichtſaurem Gas anwendet, kann man eine ſaure Verbindung erhalten, die dann aus der Vereinigung gleicher Volumina beider Gaſe hervorgeht, wie dies folgende Tabelle nach Verſuchen von Roſe zeigt.

28 Vol. Ammoniak abſorb.	26 Vol. ſchweflichtſaures Gas.
28	25,4
19	18,5
20,4	19,2
17,6	15,6
16,8	16,7

Es verſchwand alſo immer etwas ſchweichte Säure als Ammoniak, was mit den Verſuchen von Gay-Luſſac übereinſtimmt, welche dargethan haben, daß die ſchweflichte Säure in einem Zuſtande von etwas ſtärkerer Verdichtung auftritt, als die andern Gaſe. Wie alſo 100 Vol. Sauerſtoff nur 96 Vol. ſchweflichte Säure erzeugen, ſo muß man ſchließen, daß 96 Vol. ſchweflichte Säure 100 Vol. Ammo-

niak verdichten werden, wie sich dies in den Versuchen von Rose zeigt.

Das saure, durch gleiche Volumina beider Gase erzeugte Produkt ist wenig untersucht worden. Rose hat seine ganze Aufmerksamkeit dem neutralen Produkte zugewendet, das aus zwei Volumina Ammoniakgas und einem Volumen schweflichtsaurem Gas entsteht. Dieses ist es, was wir Sulfimid nennen wollen.

Der Luft ausgesetzt, absorbirt das Sulfimid Wasser, wird weiß und zerfließt endlich. Es löst sich in Wasser ganz und mit der größten Leichtigkeit auf. Anfangs zeigt die Auflösung eine bleichgelbe Farbe, die in der Folge verschwindet; mit der Zeit läßt diese Auflösung etwas Schwefel niederfallen. Das Sulfimid giebt unmittelbar einen ähnlichen Bodensatz, wenn man es auflöst, nachdem es lange Zeit aufbewahret worden.

Die frisch bereitete Auflösung verhält sich, in Betreff einiger Stoffe, wie eine Auflösung von schweflichtsaurem Ammoniak; aber die Mehrzahl der Reagentien veranlassen ganz andere Veränderungen. Eben so verhält es sich mit dem an der Luft zerflossenen Sulfimid.

Z. B. mit Salzsäure behandelt, nimmt es bei einem gewissen Grade von Verdichtung eine röthliche Farbe an; es entsteht ein starker Geruch nach schweflichter Säure, ohne daß ein Absatz von Schwefel erfolgt. Wenn man aber die Flüssigkeit zum Sieden bringt, so giebt die Zersetzung Schwefel und geht auf gleiche Weise vor sich, als ob die Auflösung ein Hyposulfit enthielte. Wenn sie beendigt ist, so findet man viel Schwefelsäure in der Flüssigkeit; ein Barytsalz, welches man hineinbringt, giebt einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Das gelöste Sulfimid verwandelt sich, wenn es lange Zeit in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt worden, in der Kälte von freien Stücken in neutrales unterschweflichtsaures und neutrales schwefelsaures Ammoniak.

Wenn man einen Ueberschuß von schweflichter Säure zur Bereitung des Produktes angewendet hat, so entwickelt seine Auflösung noch schweflichte Säure unter dem Einflusse

der Salzsäure, gibt aber durch ein fortgesetztes Aufkochen keinen Schwefel. Sie verhält sich also hinsichtlich dieser Säure, wie wasserhaltiges schweflichtsaures Ammoniak; aber zu den übrigen Reagentien verhält sie sich auf dieselbe Weise, wie das Sulfimid.

Die frische Auflösung des Sulfimids wirkt auf die selenichte Säure wie das Ammoniaksulfithydrat: sie veranlaßt einen rothen Niederschlag von reinem Selen. Der Seleniederschlag vermindert sich, je älter die Auflösung wird, und er ist alsdann von Schwefel begleitet.

Das aufgelöste, salpetersaure Silber bewirkt in der frischen oder alten Auflösung des Sulfimids dieselben Veränderungen, wie in den Auflösungen der Hyposulfite; ebenso verhält es sich mit dem Queckſilberperchlorür und dem Kupfersulfat. Bei der Siedhitze erhält man Sulfüre des Silbers, des Queckſilbers und des Kupfers.

Das Kalihydrat entwickelt, selbst in der Kälte, in der frischen Auflösung des Sulfimids einen Ammoniakgeruch. Wenn man hierauf die Flüssigkeit mit Salzsäure sättigt, so entsteht nach Verlauf einiger Zeit schweflichte Säure und es setzt sich Schwefel ab. Eine schwache Auflösung von Sulfimid, mit einem Ueberschuß von Kalihydrat gemischt und einer fortgesetzten Kochung unterworfen, bis der Ammoniakgeruch aufhört, sich bemerklich zu machen, giebt im Gegentheil schweflichte Säure ohne einen Absatz von Schwefel, wenn man sie nach ihrem Erkalten mit Salzsäure sättigt.

Man sieht, daß das Sulfimid sich wesentlich von den gewöhnlichen Sulfiten unterscheidet, insofern es, in Wasser aufgelöst, (langsam, wenn man es sich selbst überläßt, hingegen schnell unter dem Einflusse gewisser Reagentien) sich in Schwefelsäure und unterschweflichte Säure zersetzt.

Diese Verbindung muß folglich als ein Amidhydrat betrachtet werden, das die Formel

$$SO, Az^2 H^4, H^2 O$$

hat.

3309. Salpetersaures Ammoniak. Dieses Salz war den alten Chemikern unter dem Namen Nitrum flammans bekannt. Es besitzt einen scharfen, sehr stechenden Ge-

schmack; es zerfließt leicht und löst sich in zwei Theilen Wasser bei 15° und in weniger als einem Theile siedenden Wassers. Es krystallisirt in langen, sechsseitigen, durchscheinenden, sehr glänzenden Prismen, wenn man seine Auflösung langsam abdampft und sie allmählig erkalten läßt. Wenn im Gegentheil die Auflösung rasch vor sich geht, so erfolgt eine Krystallisation in langen, biegsamen Nadeln. Dem Feuer ausgesetzt, kommt es in wässeeigen Fluß und wird dunkel. Stärker, bis gegen 200°, erhitzt, zersetzt es sich in Wasser und Stickstoffprotoxyd: die Bereitung letzterer Gasart geschieht mittelst dieses Salzes. Wenn das Feuer nicht gehörig geleitet wird, so erfolgt die Zersetzung zu rasch, und es entsteht salpetrigsaures Ammoniak, Ammoniak und Stickstoffdeutoxyd, das mit dem erzeugten Protoxyd gemengt erscheint. Wirft man es in einen glühenden Tiegel, so entzündet es sich schnell und giebt dann die gewöhnlichen Produkte der Zersetzung von Nitraten.

Es wird directe mittels caustischen oder kohlensauren Ammoniaks und schwacher Salpetersäure bereitet.

Wenn man schön krystallisirtes, salpetersaures Ammoniak nimmt und es einer Temperatur von ungefähr 150° aussetzt, so liefert es eine weiße, compacte Masse, die gegen diese Temperatur hin sich langsam sublimirt. Man meinte ehemals, dieses Sublimat sey nichts anderes, als das salpetersaure Ammoniak selbst; aber alles veranlaßt uns zu glauben, daß es Nitramid enthalte, was zu einer sehr sorgfältigen Untersuchung desselben auffordert.

Dieses Salz enthält

1 At. Salpetersäure . .	67,50
1 At. Ammoniak . . .	21,25
2 At. Wasser	11,35
	100,00

Salpetrichtsaures Ammoniak. Nach Laurent verbindet sich die salpetrichte Säure mit dem trocknen Ammoniak; aber das Produkt scheint den Amiden analog zu seyn.

Untersalpetrichtsaures Ammoniak. Man erhält es, indem man untersalpetrichtsaures Blei mit schwefelsaurem Ammoniak behandelt. Die geringste Temperaturerhöhung

zerſetzt es; es entwickelt ſich Stickſtoff mit Aufbrauſen und die ſalzige Auflöſung bleibt neutral; es bildet ſich ſalpeterſaures Ammoniak. Indem man das Salz in trockner Luft von freien Stücken kryſtalliſiren läßt, erhält man eine ſalzige, ſchmelzbare und durch die Einwirkung des Feuers in ein Gemeng von Stickſtoff, Stickſtoffprotoxyd und Waſſer zerlegbare Maſſe.

3310. Phosphorſaure Ammoniakſalze. Die Art der Einwirkung der waſſerfreien Phosphorſäure auf das Ammoniak iſt noch nicht unterſucht worden; es bildet ſich ohne Zweifel ein Amid.

Die waſſerhaltige Säure bringt Salze gewöhnlicher Art hervor. Das neutrale Salz kryſtalliſirt in ſechsſeitigen, mit vierſeitigen Pyramiden zugeſpitzten Prismen. Man erhält es nur durch eine freiwillige Verdunſtung in ſchönen Kryſtallen. Es beſitzt einen ſtechenden Geſchmack und äußert auf den Veilchenſyrup alkaliſche Reaction. Es iſt ſehr löslich in Waſſer und verwittert an der Luft. Dem Feuer ausgeſetzt, zerſetzt es ſich in Ammoniak, das frei wird, und in Phosphorſäure, die in Geſtalt eines geſchmolzenen Glaſes zurückbleibt.

Wenn man in einer concentrirten Auflöſung dieſes Salzes irgend einen Zeugſtoff ſieden läßt, ihn trocknet und ſodann der Einwirkung des Feuers ausſetzt, ſo beſitzt er nicht mehr die Eigenſchaft, ſich zu entzünden. Die ſich bildende Phosphorſäure, welche das Gewebe überzieht, ſchützt es gegen die Einwirkung der Luft. Viele Salze beſitzen dieſe Eigenſchaft, aber in einem weit geringeren Grade, als das phosphorſaure Ammoniak.

Dieſes Salz enthält

1 At. Phosphorſäure . .	892,3	44,13
2 At. Ammoniak . . .	429,0	25,57
6 At. Waſſer	337,5	20,30
	1658,8	100,00

Doppeltphosphorſaures Ammoniak. Man bereitet es, indem man den ſauren, phosphorſauren Kalk, welchen man durch Behandlung der calcinirten Knochen mit ver-

dünnter Schwefelsäure erhält, mit Ammoniak sättigt. Man filtrirt die Flüssigkeit, um den neutralen phosphorsauren Kalk abzusondern, der sich niederschlägt, und concentrirt sie. Man erhält große Krystalle, die sich in fünf Theilen kalten Wassers und in einer geringeren Menge siedenden Wassers auflösen. Einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, läßt dieses Salz sein Ammoniak entweichen und man erhält glasichte Phosphorsäure. Auf dieser Zersetzung beruht sogar eine der zur Bereitung dieser Säure angewendeten Verfahrungsweisen.

Dieses Salz enthält

1 At. Phosphorsäure	892,3	62,07 .
1 At. Ammoniak .	214,5	14,55
6 At. Wasser . .	337,5	23,28
	1444,3	100,00

Man erhält ein basisches Ammoniakphosphat, indem man Aetzammoniak in eine Auflösung von neutralem oder saurem phosphorsaurem Ammoniak gießt. Dieser Stoff ist sehr wenig löslich in Wasser und schlägt sich daraus in Form eines dicken Magma nieder. An der freien Luft verliert er sein überschüssiges Ammoniak und verwandelt sich in neutrales Phosphat.

Phosphorichtsaures Ammoniak. Dieses Salz ist zerfließlich. Es ist in zwei Theilen kalten Wassers und in einer geringeren Menge siedenden Wassers löslich.

Durch die Einwirkung der Wärme verwandelt es sich in Ammoniak und phosphorichte Säure, welche sich ihrerseits in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt.

3311. Arsenikſaure Ammoniaksalze. Das neutrale Salz wird bereitet, indem man einen Ueberschuß von Ammoniak in eine Auflösung von Arsenikſäure gießt, bis ein Niederschlag entsteht; man filtrirt die Flüssigkeit, welche durch freiwillige Verdunstung, große Krystalle giebt, deren Form das schiefe Prisma mit rhomboidaler Basis ist. Dieses Salz färbt den Veilchensyrup grün. Der Luft ausgesetzt, wenn es krystallisirt ist, verwittert es und verwandelt sich in saures Arseniat.

Es enthält

1 At. Arſenikſäure .	1440,7	65,4
2 At. Ammoniak .	429,0	19,3
6 At. Waſſer . . .	337,5	15,3
	2207,5	100,0

Das Doppelarſeniat erhält man, indem man einen Ueberſchuß von Säure zu der neutralen Verbindung ſetzt. Es kryſtalliſirt durch freiwillige Verdunſtung in großen regelmäßigen Kryſtallen, deren primitive Form das Octaeder mit quadratiſcher Baſis iſt; es iſt unveränderlich an der Luft.

Es enthält

1 At. Arſenikſäure .	1440,7	72,4
1 At. Ammoniak .	214,4	10,7
6 At. Waſſer . . .	337,5	16,9
	1962,7	100,0

Wenn man einen Ueberſchuß von Ammoniak zu den vorigen Salzen ſetzt, ſo erhält man einen Niederſchlag von baſiſchem, wenig löslichem Arſeniat.

Arſenigſaures Ammoniak. Wenn man arſenige Säure in cauſtiſchem Ammoniak auflöſt, kann man eine neutrale Auflöſung erhalten; aber wenn dieſe abgedampft wird, ſo giebt ſie arſenige Säure, die kryſtalliſirt, und Ammoniak, welches entweicht.

5312. Borſaure Ammoniakſalze. Man bereitet das neutrale Salz, indem man Borſäure mit Aetzammoniak in bedeutendem Ueberſchuſſe in Berührung bringt und die Auflöſung freiwillig verdunſten läßt. Man erhält Kryſtalle von octaedriſcher Form. Dieſes Salz verwittert und bedarf gegen 12 Theile Waſſer um ſich aufzulöſen.

Wenn man ſo genau als möglich Borſäure mit Ammoniak ſättigt, ohne einen Ueberſchuß davon zuzulaſſen, ſo erhält man doppeltborſaures Ammoniak, das in durchſcheinenden, an der Luft unveränderlichen Prismen kryſtalliſirt. Die Borſäure hat ſo wenig Verwandtſchaft zum Ammoniak, daß dieſes Salz ſelbſt nach Art der Alkalien reagirt.

Es giebt ein Ammoniakſubborat, welches man erhält, indem man das neutrale Borat mit Hülfe der Wärme in ſehr concentrirter Ammoniakflüſſigkeit auflöſt. Wenn man kry-

ſtalliſirte Borſäure in ein Probirgefäß mit Ammoniakgas bringt, ſo findet eine Abſorption von Gas ſtatt und es erzeugt ſich daſſelbe Salz. Die Einwirkung der waſſerfreien Borſäure auf das Ammoniak iſt noch nicht erforſcht worden. Es bildet ſich ohne Zweifel ein Amid.

3313. Kohlenſaure Ammoniakſalze. Anderthalbkohlenſaures Ammoniak. Man erhält es in den Laboratorien, indem man in einer ſteinzeugenen oder metallenen Retorte 8 Theile Salmiak und 10 Theile Kreide gleichzeitig erhitzt. Das Gemenge muß vollkommen trocken ſeyn. Man erhitzt die bis zu drei Viertheilen angefüllte Retorte ſtufenweiſe, bis ſie glühend wird. Das anderthalb kohlenſaure Ammoniak entwickelt ſich in Geſtalt eines weißen Dampfes, welcher ſich in der abgekühlten Vorlage verdichtet, wo man es ſammelt, wenn die Operation zu Ende iſt. Es erſcheint in Geſtalt eines weißen, dem Lichte durchgänglichen Salzes von dichtem körnig-kryſtalliniſchen Gefüge. Um es herauszunehmen zerbricht man die Vorlage. In der Retorte bleibt Chlorcalcium zurück.

Man bereitet dieſes Salz im Großen für die Bedürfniſſe des Handels. Man bedient ſich verkitteter ſteinzeugener Retorten, um die Zerſetzung vorzunehmen. Die Vorlage iſt ein glaſirtes Gefäß, das aus zwei Stücken beſteht, um das Salz herausnehmen zu können, ohne das Gefäß zu zerbrechen. Mittels eines Loches, das mit einem Pflock verſchloſſen iſt, leitet man den Gang der Hitze gehörig. Wenn man bei Wegnahme des Pflockes bemerkt, daß die Gaſe mit Gewalt herausdringen, vermindert man das Feuer. Im entgegengeſetzten Falle vermehrt man es.

Um alles Carbonat zu erhalten, welches die Operation liefern kann, muß man das Feuer vorſichtig und langſam regieren, damit das Produkt Zeit genug hat, ſich zu verdichten. Außerdem muß man ſehr reine Stoffe anwenden, um die Nothwendigkeit einer Rectification zu umgehen. Robiquet hat dargethan, daß man einen großen Theil des Salzes verliert, wenn man es zum zweiten Male ſublimirt, wie man es mit den Portionen thun muß, welche ſich im untern

Theile der Vorlage verdichtet haben und mit Flüſſigkeit geſchwängert ſind.

Dieſes Salz zeigt einen eigenthümlichen Charakter, worüber Pelouze einige Verſuche angeſtellt hat. Wenn man es deſtillirt, ſo werden die Kohlenſäure und das Ammoniak frei und können neben einander in Gasgeſtalt beſtehen. Erſt nach ſehr langer Zeit ſtellt ſich die Verbindung wieder her. Dieſer Umſtand erklärt die Verluſte, von denen eben geſprochen wurde, alſo die Nothwendigkeit, worin man ſich befindet, die erſte Deſtillation langſam vor ſich gehn zu laſſen.

Das anderthalbkohlenſaure Ammoniak, welches ſich unter den oben beſchriebenen Umſtänden bildet, geht aus ſehr verwickelten Reactionsverhältniſſen hervor. Es bildet ſich zu gleicher Zeit Chlorcalcium, Waſſer, anderthalbkohlenſaures Ammoniak und freies Ammoniak. Da das gebildete Salz ſelbſt Waſſer enthält, ſo theilt ſich das erzeugte Waſſer in zwei Theile, wovon der eine frei bleibt und dazu dient, den Ueberſchuß von Ammoniak aufzulöſen, der andere aber ſich mit dem Sesquicarbonat verbindet.

Folgende Formel verſinnlicht dieſe Reactionsverhältniſſe:

$$3\,(Ch^2\,H^2,\ Az^2\,H^6) + 3\,(Ca\,O,\ C^2\,O^2) =$$
$$2\,(Az^2\,H^6,\ C^3\,O^3,\ H^2\,O) + Az^2\,H^6 + H^2\,O + 3\,Ca\,Ch^2.$$

Das friſch bereitete anderthalbkohlenſaure Ammoniak enthält alſo

4 Vol. Ammoniak . .	214,5	28,9
3 Vol. Kohlenſäure . .	414,8	55,9
2 Vol. Waſſerdampf . .	112,5	15,2
	741,8	100,0

Läßt man es an der Luft liegen, ſo verliert dieſes Salz ein Volumen Ammoniakgas, zieht ein Volumen Waſſerdampf an und wird ſo zu gewöhnlichem Bicarbonat.

Man ſtößt alſo im Handel nothwendigerweiſe auf Carbonat in verſchiedenem Zuſtande, je nachdem es neu oder alt iſt.

Das anderthalbkohlenſaure Ammoniak zeigt die Reactionserſcheinungen des Ammoniaks: es färbt den Veilchenſyrup bedeutend grün, beſitzt einen ſcharfen und ſtechenden

Geſchmack und einen ſehr deutlichen Ammoniakgeruch. Es iſt ſehr flüchtig und verdunſtet nach und nach an freier Luft, ſelbſt bei gewöhnlicher Temperatur: man vertreibt es ſehr leicht aus ſeiner Auflöſung in Waſſer, wenn man dieſe Auflöſung zum Sieden bringt. Es iſt ſehr löslich in kaltem Waſſer. Mit den verſchiedenen alkaliniſchen Baſen in Berührung gebracht, überläßt es ihnen ſeine Säure und läßt ſein Ammoniak entweichen. Es fällt die Kalkſalze, aber die Reaction iſt mit einer Entbindung von Kohlenſäure begleitet.

Wiewohl es bei der Temperatur des ſiedenden Waſſers flüchtig iſt, kann es doch aus einer heißen Auflöſung durch Abkühlung in Kryſtallen erhalten werden. Dazu reicht es hin, Waſſer von 60 oder 80° C. damit zu ſättigen. Man filtrirt die Auflöſung, und ſie ſetzt durch Abkühlung eine große Anzahl durchſcheinender, körniger Kryſtalle ohne deutlich ausgeprägte Form ab. In dieſem Zuſtande verkauft man es in den Apotheken unter dem Namen flüchtiges, engliſches Salz.

Das anderthalbkohlenſaure Ammoniak durch Sublimation erhalten, wurde von den alten Chemikern mit dem Namen feſtes, flüchtiges Alkali bezeichnet.

3314. Doppeltkohlenſaures Ammoniak. Man bereitet dieſes Salz, indem man einen Strom Kohlenſäuregas in eine Auflöſung von cauſtiſchem Ammoniak oder anderthalbkohlenſaurem Ammoniak leitet. Man kann es ſogar erhalten, wenn man dieſes letztere Salz an der Luft liegen läßt; es verliert einen Theil ſeines Ammoniaks und verändert ſich in Bicarbonat.

Das doppeltkohlenſaure Ammoniak iſt weniger löslich in Waſſer, als das anderthalbkohlenſaure; es löſt ſich in acht Theilen kalten Waſſers und in einer geringern Quantität heißen Waſſrrs auf, aus welcher es ſich durch Abkühlung wieder ausſcheidet. Sein Geſchmack und ſeine Reactionserſcheinungen ſind nicht alkaliniſch. Es beſitzt keinen ammoniakaliſchen Geruch. Wenn man ſeine Auflöſung erhitzt, ſo ſcheidet ſich ein Theil ſeiner Kohlenſäure aus und das Salz ſelbſt verflüchtigt ſich ſodann, zu Sesquicarbonat reducirt.

Wenn man das doppeltkohlensaure Ammoniak mit einem löslichen Salz in Berührung bringt, außer solchen, die Bicarbonate bilden können, so entsteht daraus eine Entbindung von Kohlensäuregas und ein Niederschlag von Carbonat.

Das doppeltkohlensaure Ammoniak enthält.

4 Vol. Ammoniak . . .	214,5	21,6
4 Vol. Kohlensäure . . .	553,0	55,8
4 Vol. Wasserdampf . .	225,0	22.6
	992,5	100,0

Dieses Salz wird bisweilen als Reagens angewendet.

3315. Unterkohlensaures Ammoniak. Wenn man ein Volumen trocknes Kohlensäuregas und zwei Volumina ebenfalls trocknes Ammoniakgas zusammenmischt, so kommt die Gasabsorption langsam, aber vollkommen zu Stande und man erhält ein festes, weißes Produkt, welches sich an die Wände des Gefäßes in Krystallen anlegt. Wenn man einen Ueberschuß der einen oder andern Gasart anwendet, so geht die Absorption immer auf gleiche Weise vor sich, vorausgesetzt, daß die Gase vollkommen trocken sind. Wenn die Gase feucht sind, so kann man eine bedeutendere Absorption von Kohlensäuregas erlangen und es erzeugt sich dann anderthalbkohlensaures oder sogar doppeltkohlensaures Ammoniak.

Wenn man das unterkohlensaure Ammoniak mit Wasser behandelt, wandelt man es in anderthalbkohlensaures um.

Es ist sehr glaublich, daß dieses angebliche Salz nichts anderes ist als ein Amid und daß man, statt es durch die Formel

$$C^2\,O^2,\ Az^2\,H^6$$

auszudrücken, man es vielmehr aufzufassen hat, als gebildet aus

$$C^2\,O,\ Az^2\,H^4,\ H^2\,O,$$

in welchem Falle es Harnstoffhydrat darstellen würde. Nichts verdient sicherlich mehr Aufmerksamkeit, als die Untersuchung dieser eigenthümlichen Zusammensetzung, der einzigen unter denen, die das Ammoniak mit den trocknen Sauerstoffsäuren bildet, welche die Charaktere eines Salzes hinreichend deutlich zeigt, so daß man sich in Betreff ihrer täuschen konnte; denn alles veranlaßt uns zu glauben, daß die bis jetzt über

deren Beschaffenheit herrschende Meinung einen Irrthum enthält.

3316. Das Ammoniak bildet mit vielen andern Säuren Verbindungen von geringem Interesse. Diejenigen, welche einige Aufmerksamkeit verdienen, haben wir, was die organischen Säuren betrifft, schon betrachtet, indem wir uns mit den einzelnen Säuren beschäftigten. Es bleibt uns noch übrig, einige Worte über eine Reihe von Zusammensetzungen zu sagen, welche Davy ausgemittelt und neuerdings Rose mit viel Sorgfalt und glücklichem Erfolge untersucht hat. Dies sind die Produkte, welche das Ammoniak durch seine Verbindung mit verschiedenen metallischen oder nichtmetallischen Chlorüren bildet.

Das trockne Ammoniakgas wirkt lebhaft auf das Phosphorprotochlorür ein. Es erzeugt sich viel Wärme und man erhält eine harte, weiße, pulverige Materie, welche hin und wieder braune Flecken zeigt: Rose schreibt letztere dem durch die hervorgebrachte Temperaturerhöhung freiwerdenden Phosphor zu. Wenn man das Ammoniak sehr langsam auf das Phosphorchlorür leitet und es mittels einer kaltmachenden Mischung abkühlt, so ist das erhaltene Ammoniakchlorophosphür vollkommen weiß und ohne braune Flecken.

Diese Verbindung, wenn sie schön weiß ist, löst sich in Wasser langsam, aber vollständig auf. Ihre Zusammensetzung ist so beschaffen, daß, wenn man Wasser dazu bringt, es neutrales phosphorigsaures und salzsaures Ammoniak giebt. Sie enthält also $Ph\,Ch^3 + 5\,Az\,H^3$.

Mittels dieser Zusammensetzung hat Rose neuerdings das Phosphorazotür erhalten.

Um diesen merkwürdigen Stoff zu erhalten, glüht man frischbereitetes Ammoniakchlorophosphür, indem man Sorge trägt, jeden Luftzugang abzuhalten. Man erreicht diesen Zweck, indem man die Substanz in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase von hinreichend großem Durchmesser bringt. Man erhitzt diese mit Vorsicht über einem guten Kohlenfeuer, während man einen Luftstrom von Kohlensäure, die über Chlorcalcium ausgetrocknet worden, zuleitet. Man

muß die Operation fortſetzen, bis ſich keine Dämpfe von ſalzſaurem Ammoniak mehr entwickeln.

Der Rückſtand iſt reines Phosphorazotür, beſtehend aus einem Atom Phosphor und zwei Atomen Stickſtoff.

Ich glaube hier einige Eigenſchaften dieſes Stoffes angeben zu müſſen. Er erſcheint in Form eines leichten, beſtändigen, unſchmelzbaren und am Feuer, bei abgehaltenem Luftzutritte, unveränderlichen Pulvers. Erhitzt man ihn an an der Luft, ſo bildet ſich Phosphorſäure. Er iſt unlöslich in Waſſer und beinahe in allen Säuren. Die rauchende Salpeterſäure und die concentrirte Schwefelſäure verwandeln ihn in Phosphorſäure. Er widerſteht der Einwirkung der übrigen Säuren, ſo wie jener der concentrirten Auflöſungen von Alkalien. Mit geſchmolzenem Kalihydrat gemengt, zerſetzt er ſich leicht: es entwickelt ſich viel Ammoniak und es entſteht phosphorſaures Kali.

Der Waſſerſtoff wirkt, bei der Glühhitze, auf dieſen Stoff in ſehr merkwürdiger Weiſe ein: er zerſetzt ihn, indem Ammoniak entſteht, und läßt den Phosphor frei werden.

Das Phosphorperchlorür, wie das Protochlorür, abſorbirt das trockne Ammoniakgas mit Schnelligkeit; aber die Verbindung, die es mit ihm eingeht, iſt weniger beſtändig, als die vorige, und die abſorbirten Mengen Ammoniak variiren außerdem ſehr; das beſtändige Miſchungsverhältniß iſt noch nicht bekannt.

3417. Unter den durch Metallchlorüre gebildeten Zuſammenſetzungen werden wir uns begnügen, die folgenden zu erwähnen:

Das Zinnperchlorür, in Vereinigung mit dem Ammoniak, bildet unmittelbar und mit Wärmeentwicklung eine Zuſammenſetzung, die nach H. Roſe enthält:

Zinnperchlorür	86,73
Ammoniak . .	13,27
	100,00

Man kann ſie in Waſſerſtoffgas deſtilliren; ſie verliert bloß ein wenig freies Ammoniak, welches entweicht. Das Waſſer zerſetzt ſie nicht.

Das trockne Ammoniakgas reagirt stark auf das Antimonperchlorür; es entwickelt sich viel Wärme. Die erzeugte Substanz ist nicht zerfließlich; der Einwirkung einer mäßigen Hitze ausgesetzt, wird sie weiß, ohne sich zu verändern; bei einem etwas höhern Hitzgrad sublimirt sie sich, ohne daß eine Entbindung von Ammoniak oder Salzsäuregas statt findet: die sublimirte Materie behält ihre weiße Farbe.

Wenn man einen Strom von trocknem Ammoniakgas auf Aluminiumchlorür leitet, bemerkt man anfangs keine auffallende Wirkung; aber bald erhitzt sich die Materie bedeutend und man erhält ein festes Produkt, welches bei der Destillation keinen Rückstand läßt; jedoch entwickelt sich dabei etwas Ammoniak. Diese Substanz, in einem Strom von Wasserstoffgas destillirt, enthält nach Rose:

Aluminiumchlorür .	87,00
Ammoniak . . .	13,00
	100,00

Die nicht destillirte Zusammensetzung enthält 75,30 Aluminiumchlorür.

Das Eisenperchlorür absorbirt das Ammoniakgas langsam und verbindet sich mit ihm. Die Substanz, welche aus dieser Verbindung hervorgeht, gleicht dem Perchlorür selbst; sie absorbirt langsamer, als dieses letztere, die Feuchtigkeit der Luft. Sie löst sich in Wasser auf, indem sie dasselbe dunkelbraun färbt. Sie enthält

Eisenperchlorür . .	90,34
Ammoniak	9,66
	100,00

Einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, verflüchtigt sich diese Substanz theilweise, ohne sich zu zersetzen: ein andrer Theil verwandelt sich in Protochlorür. Es entsteht dabei kein metallisches Eisen.

Wenn man das Titanperchlorür mit trocknem Ammoniakgas behandelt, so erhält man eine braune, solide Substanz, welche die Feuchtigkeit der Luft anzieht und weiß wird. Indem man diese Zusammensetzung erhitzt, erhält man metallisches Titan; es sublimirt sich eine gelbliche Materie; es

entbindet sich zu gleicher Zeit Salzsäure und manchmal auch Ammoniak, wenn die Zusammensetzung damit gesättigt ist.

3318. Das Ammoniak wird noch absorbirt von den Chlorüren von Silicium, Zirconium, Arsenik, Nickel, Silber und wahrscheinlich von noch anderen Chlorüren; es entstehen daraus Verbindungen derselben Art, wie die eben besprochenen, aber ihre stöchiometrischen Verhältnisse sind noch nicht bestimmt. Man erinnert sich, daß durch Erhitzung des trocknen, mit Ammoniak gesättigten Silberchlorürs in einer verschlossenen Röhre Faraday dahin gelangt ist, jenes Gas in flüssiger Form darzustellen. Dieses Chlorür absorbirt in der Kälte große Mengen desselben, die es bei gelinder Hitze wieder fahren läßt.

Die wichtigen Ergebnisse, welche Rose bei der Untersuchung der Einwirkung des Ammoniaks auf das Phosphorprotochlorür erhalten, müssen zu einer aufmerksameren Untersuchung der metallischen Verbindungen, von denen so eben die Rede war, einladen. Würden sie nicht ein Mittel darbieten, sich metallische Azotüre von beständiger Zusammensetzung zu verschaffen?

Es würde nicht weniger interessant seyn, die Einwirkung des Ammoniaks auf die entsprechenden Bromüre, Jodüre und Sulfüre zu studiren. Vielleicht würden z. B. in gewissen Fällen, wo die ammoniakalisirten Chlorüre zerstörenden Reactionen unterliegen, hiezu die durch Jod gebildeten Zusammensetzungen besser passen, da die Verwandtschaft dieses letztern Elementes zum Wasserstoff und seine Tendenz, das Ammoniak zu zersetzen, geringer sind.

Kapitel XIX.

Organiſche Alkalien und ihre Verbindungen.

3319. Unter dem Namen vegetabiliſche Alkalien, organiſche Alkalien, Alkaloide, verſteht man eine Klaſſe von zuſammengeſetzten Stoffen, welche, im Allgemeinen, Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Sauerſtoff und Stickſtoff enthalten. Ihre Entdeckung, welche in die erſten Jahre des gegenwärtigen Jahrhunderts fällt, hat erſt von 1816 an einige Wichtigkeit erlangt, zu welcher Zeit die Exiſtenz des Morphiums, eines der bedeutendſten unter ihnen, durch Sertürner außer Zweifel geſetzt wurde. Seine erſte, 1805 bekannt gemachte Arbeit blieb unbeachtet, bis eine zweite Abhandlung, welche er zehn Jahre ſpäter herausgab, die allgemeine Aufmerkſamkeit auf dieſen neuen Stoff lenkte. Kaum war deſſen Exiſtenz anerkannt, als Pelletier und Caventou in einer Reihe von Abhandlungen ähnliche Baſen kennen lehrten, unter welchen ſich das Chinin befindet, das die Therapie mit ſo viel Vortheil ſich angeeignet hat.

Die organiſchen Baſen zeigen ſämmtlich eine kräftige Einwirkung auf den thieriſchen Organismus, die ſie zu furchtbaren Giften oder heroiſchen Arzneimitteln macht. Sobald dieſe Eigenthümlichkeit einmal erkannt war, ſuchte man ähnliche Baſen in allen durch ihre phyſiologiſche Wirkung bemerkenswerthen Vegetabilien, und faſt immer gelang es, irgend ein neues Alkali daraus zu gewinnen. Es iſt alſo anzunehmen, daß die Anzahl dieſer Stoffe einſt nicht weniger beträchtlich ſeyn wird, als jene der organiſchen Säuren.

Die organiſchen Baſen reagiren auf die Pflanzenfarben nach Art der Alkalien, was eine Verwechſelung derſelben mit den baſiſchen Kohlenwaſſerſtoffen, von denen wir im Vorhergehenden geſprochen haben, nicht zuläßt. Sie färben

alle den Veilchensyrup grün und sättigen die kräftigsten Säuren durch einfache Mischung und ohne daß es nöthig wäre, zu den Vorsichtsmaßregeln seine Zuflucht zu nehmen, die man bei der Bildung der Aetherarten anwendet. Die Salze, die sie bilden, verhalten sich wie gewöhnliche Salze und gehorchen unmittelbar der Wirkung der Reagentien, die geeignet sind, die Säure oder die Base darin zu entdecken.

Im Allgemeinen sind die organischen Alkalien fest, es könnten aber auch flüssige existiren. Sie sind geruchlos und beständig; doch scheinen das Cinchonin, das Daturin, das Hyoscyamin, das Atropin und das Nicotin bei erhöhter Temperatur flüchtig zu seyn. Man hat sogar, im Schierling, die Existenz eines Alkali angedeutet, welches bei gewöhnlicher Temperatur riechbar und flüchtig seyn sollte.

Diejenigen, welche man am genausten kennt, sind sehr intensiv bitter oder scharf. Sie übertreffen das Wasser an Dichte und krystallisiren mehr oder weniger leicht.

Der Destillation unterworfen, zersetzen sich die fixen im Allgemeinen in eine bedeutende Menge eines theerartigen Produktes, das von wenig wässeriger, empyreumatischer und ammoniakalischer Flüssigkeit begleitet ist. Es entwickelt sich wenig Gas.

In Berührung mit der Luft erhitzt, können alle diese Basen sich entzünden, und brennen dann nach Art der Harze mit einer rußenden Flamme.

3320. Die organischen Basen verändern sich nicht an der Luft, weder im trocknen noch im feuchten Zustande.

Chlor, Brom und Jod wirken kräftig auf sie ein, denn sie werden davon aufgelöst und verändert. Aber die Produkte dieser Einwirkung sind noch nicht untersucht worden. Donné hat sich mit der färbenden Einwirkung des Brom- oder Joddampfes auf diese Stoffe beschäftigt. Im Allgemeinen nehmen sie gelbe oder braune Färbungen an, wenn man sie unter eine Glocke neben eine Kapsel, welche Brom oder Jod enthält, bringt. Diese Reaction kann nicht dazu dienen, sie unter sich zu unterscheiden. Der Schwefel verändert sie nicht und geht selbst keinerlei Vereinigung mit ihnen ein.

Die am genauesten bekannten unter diesen Basen sind wenig löslich in Wasser. Aber dieser Charakter kommt ihnen ohne Zweifel keineswegs im Allgemeinen zu, denn man sieht, daß bei den gewöhnlichen Extractionsmethoden die am wenigsten löslichen sich den Beobachtern zuerst darbieten mußten. Man kennt bereits solche, die sich leicht in Wasser auflösen, und alles veranlaßt uns zu glauben, daß man noch löslichere entdecken wird.

Der Alkohol löst sie in der Wärme sehr leicht auf und läßt durch Abkühlung einen Theil davon in Gestalt von mehr oder weniger bestimmbaren Krystallen zurück.

Da diese Basen löslich sind, so müssen sie den unlöslichen Metalloxyden vorausgehen, was ihre Tendenz, sich mit den Säuren zu verbinden, betrifft. Aber den Basen der ersten Abtheilung, dem Ammoniak und der Magnesia stehen sie nach. Diese letztern Stoffe werden also angewendet, um die Salze, welche die organischen Basen bilden, zu zersetzen und diese für sich darzustellen.

Alle ihre Salze sind durch die Volta'sche Säule zerlegt worden. Wie gewöhnlich, erscheint die Säure am positiven Pole und die Base am negativen.

Die Sulfate, Nitrate, Hydrochlorate, Acetate sind im Allgemeinen löslich in Wasser. Die Tartrate, Oxalate und Gallate sind häufig unlöslich, aber sie lösen sich fast immer auf, wenn ein Ueberschuß von Säure dies begünstigt.

Die Jodsäure bildet fast mit allen diesen Alkalien (besonders in Alkohol) lösliche basische Salze und unlösliche Neutralsalze. Serullas bezeichnet diese Säure als ein gutes Mittel, die leichtesten Spuren dieser Basen aus einer weingeistigen Auflösung niederzuschlagen, selbst wenn sie als Salze darin enthalten sind. Eine weingeistige Lösung von Jodsäure schlägt gleichfalls die im Wasser aufgelöste Salze nieder. Das Morphium verhält sich auf eine eigenthümliche Weise; es zersetzt die Jodsäure und macht das Jod frei.

Der Gerbstoff bildet mit diesen Basen Zusammensetzungen, die häufig unlöslich sind. Fast alle ihre Salze werden durch Galläpfeltinktur gefällt; aber der Niederschlag

löst sich in einem Ueberschusse von Säure, oder selbst im Alkohol wieder auf. Henri hat das reine Tannin als ein Prüfungsmittel für die Chinarinden vorgeschlagen.

Wenn man in eine Auflösung eines Hydrochlorats mit organischer Base eine verdünnte Lösung von Quecksilberdoppelchlorür gießt, so bildet sich nach Caillot ein weißer, käsiger Niederschlag, der durch Umrühren sehr reichlich entsteht. Dieser Niederschlag ist im Allgemeinen in Wasser und Alkohol leicht löslich. Er ist unkrystallisirbar, unveränderlich an der Luft. Sein Geschmack erinnert an den des Quecksilberdoppelchlorürs und an den des angewendeten Hydrochlorats. Er ist eine Zusammensetzung aus Quecksilberdoppelchlorür und dem Hydrochlorat der angewandten Base.

Die Hydriodate mit organischer Basis bilden ähnliche Verbindungen mit dem rothen Quecksilberjodür.

Man sieht hieraus, daß diese Salze sich wie das salzsaure oder hydriodsaure Ammoniak verhalten.

3321. Im Allgemeinen kommen die organischen Basen in den Vegetabilien nicht frei vor; sie finden sich darin mit mehr oder weniger starken Säuren, welche sie sättigen, verbunden. Sie lieben vorzugsweise gewisse Pflanzenfamilien und oft findet sich die nämliche Base in mehreren Arten desselben Geschlechtes. Man kann nicht sagen, daß sie irgend einem Organe eigenthümlich zukommen, wiewohl uns alles veranlaßt, zu glauben, daß sie nicht auf zufällige Weise in dem Pflanzengewebe abgelagert sind.

Nichts ist leichter, als die Extraction der unlöslichen Basen, weil es im Allgemeinen hinreicht, die vegetabilische Substanz mit Wasser, das mittels Salzsäure angesäuert ist, zu behandeln. Nach einem angemessenen Aufkochen filtrirt man die Flüssigkeit, welche das durch den Ueberschuß von Säure aufgelöste Alkali enthält, und neutralisirt letztere mittels Ammoniak, Kalk oder Magnesia. Das freigewordene Alkali schlägt sich in Flocken nieder, welche man reinigt.

Aber wenn das Alkali selbst löslich ist, kann diese Methode nicht mehr in Anwendung gebracht werden und man muß zu verschiedenen Processen seine Zuflucht nehmen, welche

für jeden einzelnen Fall beſonders auseinandergeſetzt werden ſollen.

3322. Die Zuſammenſetzung dieſer Baſen iſt in den neuſten Zeiten ein Gegenſtand der Verſuche verſchiedener Chemiker geworden. Nach den Kenntniſſen, welche man über dieſe Sache beſitzt, kommen ihnen folgende Formeln zu:

Cinchonin .	$C^{40} H^{22} Az^2 O$
Chinin . .	$C^{40} H^{24} Az^2 O^2 + H^4 O^2$
Aricin . .	$C^{40} H^{24} Az^2 O^3$
Strychnin .	$C^{60} H^{32} Az^2 O^3$
Brucin . .	$C^{64} H^{36} Az^2 O^6 + H^{12} O^6$
Morphin .	$C^{68} H^{36} Az^2 O^6 + H^4 O^2$
Codein . .	$C^{62} H^{40} Az^2 O^5 + H^4 O^2$
Narkotin .	$C^{80} H^{40} Az^2 O^{12}$
Narcein .	$C^{64} H^{48} Az^2 O^{16}$
Delphin .	$C^{54} H^{38} Az^2 O^2$
Veratrine .	$C^{68} H^{43} Az^2 O^6$

Es iſt leicht einzuſehen, daß dieſe Baſen ein beträchtliches Atomgewicht und in Folge hievon eine ſchwache Sättigungscapacität haben.

Man kann die Bemerkung machen, daß die Sauerſtoffmengen, welche ſie enthalten, in keinem Verhältniß mit ihrer Sättigungscapacität ſtehen und daß ſie nicht, um Neutralſalze zu bilden, Mengen von Säuren, die ihrem Sauerſtoffe proportional ſind, aufnehmen. Der Kohlenſtoff, der Waſſerſtoff weichen in ihnen in quantitativer Hinſicht nicht weniger, als der Sauerſtoff, von einander ab und zeigen kein beſtändiges Verhältniß unter ſich.

Ein einziges von ihren Elementen, der Stickſtoff, ſcheint conſtant und es iſt bemerkenswerth, daß ſeine Menge genau dieſelbe iſt, welche ein Aequivalent Ammoniak enthalten würde. Man würde jedoch Unrecht haben, wenn man ſich unbedingterweiſe auf dieſe Regel verlaſſen wollte. Man kann immer, indem man das Atom verdoppelt oder halbirt, es auf dieſe Menge von Stickſtoff zurückführen, aber man ſetzt ſich der Gefahr aus, ſie um ihres Sättigungsverhältniſſes willen als Analoga verſchiedener Salze zu betrachten. Man muß alſo für jede einzelne Baſe das Atom aus der

Untersuchung der Salze, unabhängig von der Elementaranalyse, ermitteln.

Man würde hienach glauben können, daß diese Basen Ammoniak enthielten und diesem ihren alkalischen Charakter verdankten. Aber diese Meinung kann nicht gegründet seyn, denn das Ammoniak wäre nothwendigerweise mit einem andern Stoffe verbunden, und würde dennoch nichts von seiner eigenthümlichen Sättigungscapacität verloren haben — was unmöglich wäre. Ich habe vor zehn Jahren in meinen Vorlesungen die organischen Alkalien mit dem Harnstoff verglichen, und ich sehe keinen Grund, die Sache aus einem andern Gesichtspunkte zu betrachten. Wie jene, so bildet der Harnstoff bestimmte Salzverbindungen; er zeigt eine ähnliche Zusammensetzung und vielleicht auch eine ähnliche Sättigungscapacität. Ich würde also geneigt seyn, die organischen Alkalien als Amide zu betrachten, hervorgehend aus der Einwirkung des Ammoniaks auf, vor ihrer Bildung vorhandne, Säuren. Wir kennen gegenwärtig neutrale und saure Amide; nichts steht der Existenz basischer Amide entgegen. Wie es sich auch hiemit verhalte, so ist offenbar, daß man die eigentliche Beschaffenheit der vegetabilischen Alkalien nicht kennt und daß man sogar bis jetzt sich keine Mühe gegeben hat, dieselbe zu erforschen. Die Chemiker, welche sie untersucht haben, sind im Allgemeinen von den Gesichtspunkten der alten Schule der organischen Chemie ausgegangen, und haben die Sache nicht im Geiste der neuen Schule betrachtet.

3323. Die Theorie, welche man hinsichtlich der Ammoniaksalze und der Aetherarten vorschlägt, findet hier einen wichtigen Anstoß, denn man kann sie nicht auf diese Basen anwenden, da nichts berechtigt, diese als Oxyde eines zusammengesetzten Metalls zu betrachten.

In der That verbinden sie sich rein und einfach mit den Wasserstoffsäuren, ohne einen Verlust zu erleiden, nach Art des Ammoniaks. Man würde also annehmen müssen, wenn man kein salzsaures Salz zulassen will, daß der Wasserstoff der Wasserstoffsäure sich mit der Base vereinigt, um sie in ein Metall zu verwandeln, und daß dieses seinerseits sich mit

dem negativen Element der Wasserstoffsäure vereinigt, um ein Chlorür oder eine analoge Zusammensetzung zu bilden; wie man dies z. B. in Bezug auf das salzsaure Ammoniak und den Chlorwasserstoffäther anzunehmen vorschlägt.

Nun würde aber, unter dieser Voraussetzung, die Base sich nicht mit den Sauerstoffsäuren verbinden können, ohne vorher das nöthige Wasser gebunden zu haben, um durch den Wasserstoff desselben in Metall und durch seinen Sauerstoff in Metalloxyd verwandelt zu werden. Aber die wasserfreien, organischen Basen, wie das Cinchonin und das Strychnin, bilden wasserfreie Sulfate und verhalten sich in dieser Beziehung genau wie Metalloxyde. Man ist also genöthigt, zuzugeben, daß sie sich unmittelbar mit diesen Säuren verbinden, und daß sie an und für sich die Rolle von Basen spielen, ohne daß es bei der gegenseitigen Einwirkung der Dazwischenkunft des Wassers irgend bedürfte.

Dennoch beweist die Gesammtheit der Thatsachen, daß diese Basen sich gegen die Sauerstoffsäuren wie Sauerstoffbasen und gegen die Wasserstoffsäuren wie Wasserstoffbasen verhalten.

Wir haben oben nur von wasserfreien Basen gesprochen. Die mit Hydratwasser verbundenen verlieren ihr Wasser, indem sie mit den Wasserstoffsäuren Salze bilden, behalten es aber bei ihrer Vereinigung mit den Sauerstoffsäuren.

Cinchonin. Chinin. Aricin.

Fourcroy, Ann. de Chlm. VIII, 113. — Vauquelin, Ann. de Chim. LIX, 130. — Gomes, Edinb. med. Journ., Octob. 1811. — Pelletier u. Caventou, Ann. de chim. et de phys. XV, 291. u. 337. — Badollier, Ann. de chim. et de phys. XVII, 273. — Voreton, ebendaselbst XVII, 439. — Geiger, Mag. d. Pharm. VII, 44. — Callaud, Journ. de pharm. VIII, 163. — Pelletier u. Dumas, Schweigg. J., n. R. X, 83. — Baup, Trommsd. J. X, 130. — Henri, Journ. de pharm. XI, 334. — Henri u. Plisson, Journ. de pharm. III, 268. — Henri u. Delondre, Journ. de pharm. XX, 157. — Liebig, Pogg. Ann., XXI, 24. u. 93.

3324. Die ausgezeichnet fieberwidrigen Kräfte der Chinarinden haben seit langer Zeit die Chemiker aufgefordert, die Analyse dieser schätzbaren Rinde zu unternehmen. Jeder schmeichelte sich, die wirksamen Principien, deren Existenz man darin vermuthete, für sich darzustellen. Aber ungeachtet der Bemühungen von Fourcroy, von Vauquelin und von mehreren anderen ausgezeichneten Chemikern, welche diese Untersuchungen zum Gegenstande bedeutender Arbeiten machten, wurde die Beschaffenheit dieser Principien nicht eher erkannt, als bis zu der Zeit, wo die Existenz der vegetabilischen Alkalien selbst außer Zweifel gesetzt worden war.

Wirklich war der Doctor Gomès in Lissabon dahingelangt, den wirksamen Stoff der grauen Chinarinde für sich darzustellen, doch ohne seine Beschaffenheit zu erkennen. Er erhielt ihn, indem er das weingeistige Extract dieser Rinde in destillirtes Wasser einrührte, die Auflösung abdampfte und das neue Extract mit einer Auflösung von Kali behandelte. Indem er die Mischung filtrirte, erhielt er auf dem Filtrum das wirksame Princip, welches er mit dem Namen Cinchonin bezeichnete. Er reinigte es, indem er es in Alkohol auflöste; die Abdampfung der Flüssigkeit lieferte das Cinchonin in Krystallen.

Pelletier und Caventou nahmen im Jahr 1820 die Arbeit von Gomès wieder auf und entdeckten an dem Stoffe, welchen er erhalten hatte, die Eigenschaften eines vegetabilischen Alkali; sie veränderten den Namen Cinchonin in Cinchonine, um die für die zu dieser Zeit bekannten organischen Basen (im Französischen) angenommene Endigung beizubehalten. Sie erkannten zu gleicher Zeit, daß die verschiedenen Chinasorten nicht alle dasselbe Princip enthalten. Die gelbe China lieferte ihnen das Chinin, das die Therapie sich sogleich aneignete und woran sie ein so treffliches Mittel erlangte. Sie lehrten die Eigenschaften und die zahlreichen Verbindungen dieser beiden organischen Basen genau kennen. Die Entdeckung des Chinins macht Epoche in der Wissenschaft, wegen der unbestreitbaren Wichtigkeit der Dienste, welche es der Heilkunst täglich leistet.

Man findet im Handel drei Hauptsorten von Chinarinden, die sich durch ihre physikalischen Eigenschaften und durch die Beschaffenheit oder die quantitativen Verhältnisse der in ihnen vorkommenden wirksamen Principien sehr von einander unterscheiden.

Die graue Chinarinde, die für den medizinischen Gebrauch wenig Interesse hat, verdankt ihre Wirksamkeit der Gegenwart des Cinchonins, das sich in großer Menge darin findet. Auch wendet man sie immer an, wenn es sich darum handelt, dieses Alkali zu bereiten.

Die gelbe Chinarinde, in welcher Pelletier und Caventou das Chinin entdeckt haben, wird ausschließlich zur Bereitung dieser Base angewandt.

Die rothe Chinarinde, in welcher Cinchonin und Chinin in ungefähr gleichen Verhältnissen vorkommen, ist sehr geschätzt und steht höher im Preise als die vorigen, weshalb es nicht angeht, sie zur Extraction anzuwenden.

Endlich hat in den neusten Zeiten Pelletier eine neue Base kennen gelehrt, das Aricin, welches er aus einer für China verkauften Rinde gewonnen hat, die wahrscheinlich von einem Baume derselben Familie kommt.

Das Cinchonin, das Chinin und das Aricin sind einander sehr ähnlich. Ihre Zusammensetzung, ihre Eigenschaften und ihr Vorkommen fordern gleichmäßig dazu auf, sie in eine kleine Familie zu vereinigen, wie hier geschieht.

Cinchonin.

3325. Pelletier und Caventou wendeten folgende Methode an, um sich das reine Cinchonin zu verschaffen. Man behandelt in der Wärme 2 Kilogr. gröblich gepulverter, grauer Chinarinde mit 6 Kilogr. Alkohol. Man wiederholt diese Behandlung viermal, gießt die weingeistigen Tinkturen zusammen und destillirt sie, um allen Alkohol zu entfernen, nachdem man vorher zwei Litres Wasser hinzugefügt hat. Man filtrirt den trüben Rückstand, der auf dem Filtrum eine röthliche Substanz von harzigem Ansehen zurückläßt, welche man mit Wasser, das man durch Kali leicht

alkalinisch gemacht hat, auswäscht, bis die Flüssigkeiten farblos bleiben. Die auf dem Filtrum zurückgebliebene Materie ist, nach hinreichendem Auswaschen mit destillirtem Wasser, grünlichweiß, sehr schmelzbar, löslich in Alkohol und krystallisationsfähig. Es ist das Cinchonin, welches jedoch noch eine gewisse Menge schmieriger Materie enthält.

Um es zu reinigen, löst man es in sehr verdünnter Salzsäure auf; man erhält eine goldgelbe Flüssigkeit, die man unter Einwirkung einer gelinden Wärme mit Magnesia behandelt. Die schwache Säure löst das Cinchonin und wenig von der schmierigen Materie auf; die im Ueberschuß angewendete Magnesia zersetzt das Hydrochlorat des Cinchonins und bildet einen Niederschlag, welcher das Cinchonin, gemengt mit dem Ueberschuß von Magnesia, enthält. Das Gemenge nach seinem gänzlichen Erkalten auf ein Filtrum gebracht, wird mit Wasser ausgewaschen, welches anfangs gelb gefärbt wird; man hört auf, wenn das Wasser farblos bleibt. Der im Wasserbade ausgetrocknete Niederschlag wird zu dreien Malen mit siedendem Alkohol behandelt, welcher das Cinchonin auflöst. Die Auflösungen geben durch Abdampfung nadelförmige, schmutzigweiße Krystalle. Man löst sie wieder in Alkohol auf, bringt die Auflösung von neuem zum Krystallisiren und erhält alsdann eine krystallinische, sehr weiße und glänzende Materie.

Man kann auch sehr weiße Krystalle erhalten, indem man die ersten Produkte kalt mit Schwefeläther wäscht. Diese Krystalle sind sehr reines Cinchonin.

Da von dem Cinchonin keine Anwendung gemacht wird, so geschieht es selten, daß man in den Fall kommt, es für sich darzustellen. Man benutzt die Mutterlaugen, welche bei der Extraction des schwefelsauren Chinins erhalten werden und viel Cinchoninsulfat enthalten, um daraus diese letztere Base zu gewinnen. Wenn man graue Chinarinde zu behandeln hätte, um daraus das Cinchonin zu gewinnen, so würde es besser seyn, eine Methode anzuwenden, ähnlich jener, durch welche man das Chinin aus der gelben Chinarinde bereitet, als sich des ursprünglichen Verfahrens von Pelletier und Caventou zu bedienen.

3326. Das durch langsame Abdampfung aus seiner weingeistigen Lösung erhaltene Cinchonin erscheint in dünnen prismatischen Nadeln; bei rascher Abdampfung setzt es sich in weißen, dem Lichte durchgänglichen, krystallinischen Platten ab.

Es ist sehr wenig löslich in Wasser; es verlangt sein zweitausendfünfhundertfaches Gewicht siedenden Wassers, um sich aufzulösen; beim Erkalten wird die Flüssigkeit durchaus opalescirend, was beweist, daß das Cinchonin in der Kälte noch weniger löslich ist.

Das Cinchonin hat einen eigenthümlich bittern Geschmack; aber dieser Geschmack braucht lang, um sich zu entwickeln, und ist wenig intensiv, wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz. Wird es durch Verbindung mit Säuren löslich gemacht, so wird sein Geschmack sehr bitter, zusammenziehend und nachhaltig, ganz ähnlich jenem eines concentrirten Chinadecoctes, außer daß er weniger adstringirend ist. Der Luft ausgesetzt, verändert sich das Cinchonin nicht. Die Wärme übt einen merkwürdigen Einfluß auf dasselbe aus. In einer etwas weiten Röhre gelind erhitzt, geräth gehörig trocknes Cinchonin nicht ins Schmelzen, sondern liefert ein krystallinisches Sublimat. Man hat geglaubt, während das Cinchonin selbst sich verflüchtigt; aber man hat dies ohne Beweis angenommen; es würde gut seyn, dieses Sublimat zu untersuchen.

Das Cinchonin ist sehr löslich in Alkohol, besonders unter Beihülfe der Wärme; eine weingeistige Lösung, bei der Siedhitze gesättigt, krystallisirt beim Erkalten; diese Lösungen sind sehr bitter.

Es löst sich in Aether auf; doch ist es darin viel weniger löslich als in Alkohol, besonders in der Kälte; es löst sich auch, wiewohl in sehr geringer Menge, in den fixen und besser in den flüchtigen Oelen, wenigstens im Terpentinöl. Letzteres, bei einem höheren Wärmegrade damit gesättigt, läßt es größtentheils, in krystallinischer Gestalt, bei dem Erkalten wieder fallen; aus seinen Auflösungen in den fixen Oelen scheidet es sich nicht aus.

Es vereinigt sich nicht mit den verbrennlichen Stoffen, noch mit denjenigen unter deren Sauerstoffverbindungen, welche nicht sauer sind. Wenn man das Cinchonin mit Jod unter dem Einflusse des Wassers behandelt, so verschwindet das Jod, die Base löst sich auf und die Flüssigkeit bleibt in der Wärme durchsichtig, aber beim Erkalten fällt ein weißes Pulver nieder.

Das Cinchonin enthält:

40 At. Kohlenstoff . .	1528,75	78,67
22 At. Wasserstoff . .	137,27	7,06
2 At. Stickstoff . .	177,03	9,11
1 At. Sauerstoff . .	100,00	5,16
	1942,05	100,00

3327. Basisch schwefelsaures Cinchonin. Das Cinchonin verbindet sich, wie Baup gezeigt hat, in zwei Verhältnissen mit der Schwefelsäure. Das basisch-schwefelsaure Salz krystallisirt in rhomboidalen Prismen von 83° und 97°. Diese gewöhnlich sehr kurzen Krystalle sind am Ende abgestumpft oder schief abgeschnitten. Dieses Salz ist in ungefähr 6 Theilen Alkohol von 0,85 Dichte und in 11 Theilen absolutem Alkohol bei 13° löslich. Es löst sich in ungefähr 54 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Es besteht aus

2 At. Cinchonin . .	3884,10	84,3
1 At. Schwefelsäure .	501,16	10,8
4 At. Wasser . . .	225,00	4,9
	4610,26	100,0

In einem Trockenofen bis zu 120° erhitzt, verliert dieses Salz all sein Krystallwasser und verbleibt gänzlich trocken.

Neutrales schwefelsaures Cinchonin. Indem man dem basisch-schwefelsauren Cinchonin Schwefelsäure zufügt und die Auflösung abdampft, bis zur Bildung eines Häutchens, erhält man nach Verlauf von einiger Zeit das neutrale Salz in Krystallen.

Das neutrale schwefelsaure Cinchonin ist farblos, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich; aber bei etwas erhöhter Temperatur oder wenn die Luft sehr trocken ist, wird es etwas dunkel. Es verwittert schnell,

wenn man es einer gelinden Wärme aussetzt. Es krystallisirt in rhomboidalen Octaedern, die selten vollständig sind; diese Krystalle lassen sich sehr leicht in senkrechter Richtung zur großen Axe in glatte und glänzende Blätter spalten.

Dieses Salz ist in ungefähr der Hälfte seines Gewichtes Wasser von 14° löslich. Es löst sich in etwas weniger als seinem eigenen Gewichte Alkohol von einer Dichtigkeit von 0,85 bei 14° und in einem gleichen Gewichte absoluten Alkohols bei der nämlichen Temperatur. Der Schwefeläther löst es nicht.

Es enthält

1 At. Cinchonin . .	1942,05	67,24
1 At. Schwefelsäure .	501,16	17,24
16 At. Wasser . . .	900,00	15,52
	3343,21	100,00

Salzsaures Cinchonin. Dieses Salz, so wie man es erhält, indem man das Cinchonin mit schwacher Salzsäure genau neutralisirt, scheint ein basisches Salz zu seyn. Es ist sehr löslich in Wasser. Es krystallisirt in Nadeln von nicht näher bestimmbarer Form. Es ist löslich in Alkohol; der Schwefeläther löst nur Spuren davon. Es schmilzt bei einer geringeren Temperatur, als jene des siedenden Wassers. Es enthält, nach Pelletier und Caventou:

2 At. Cinchonin . .	3884,10	89,5
1 At. Salzsäure . .	455,14	10,5
	4339,24	100,0

Das trockne Cinchonin, der Einwirkung des trocknen Salzsäuregases ausgesetzt, verbindet sich mit ihm und bildet eine Zusammensetzung, die Liebig als das neutrale Salz betrachtet. Sie enthält

1 At. Cinchonin . .	1942,05	81,0
1 At. Salzsäure . .	455,14	19,0
	2397,19	100,0

Salpetersaures Cinchonin. Um das salpetersaure Cinchonin zu erhalten, muß man sehr verdünnte Salpetersäure anwenden, denn im concentrirten Zustande wirkt diese Säure auf die Bestandtheile des Cinchonins zersetzend ein. Dieses Salz zeigt einen merkwürdigen Charakter; wenn seine

Lösung hinreichend concentrirt ist, so scheidet sich, sowohl in der Hitze als in der Kälte, ein Theil des salpetersauren Salzes in Kügelchen von ölichtem Ansehen aus. Wenn man diese Kügelchen mit Wasser übergießt, so verwandeln sie sich nach Verlauf von einigen Tagen in eine Gruppe sehr regelmäßiger Krystalle. Dieser Chararakter unterscheidet das Cinchonin und das Chinin, welches ihn ebenfalls besitzt, von den übrigen organischen Alkalien.

Chlorsaures Cinchonin. Es wird erhalten, indem man das Cinchonin in Chlorsäure auflöst. Es krystallisirt in schönen, ansehnlichen, vollkommen weißen Büscheln. Es schmilzt anfangs bei Einwirkung der Hitze; aber indem es noch mehr erwärmt wird, zersetzt es sich explodirend. Es ist weniger schmelzbar und zersetzt sich schneller, als das chlorsaure Chinin. Nach Serullas enthält dieses Salz $Ch^2 O^5 + 2$ Cinch.

Jodsaures Cinchonin. Wird aus gelöster Jodsäure und Cinchonin bereitet. Man erhält durch Abdampfung sehr feine prismatische Krystalle, die sich büschelförmig gruppiren, ähnlich dem Amianth. Serullas hat darin $I^2 O^5 + 2$ Cinch. gefunden.

Phosphorsaures Cinchonin. Das phosphorsaure Cinchonin ist sehr löslich, giebt nur Rudimente von Krystallen oder erscheint in Gestalt durchscheinender Platten.

Arsenikſaures Cinchonin. Die Arsenikſäure bildet mit dem Cinchonin ein neutrales, sehr lösliches, schwer krystallisirendes Salz.

Essigsaures Cinchonin. Die Essigsäure löst das Cinchonin auf; die Flüssigkeit ist immer sauer, welchen Ueberschuß von Cinchonin man auch angewendet haben möge. Dieses essigsaure Salz läßt, wenn es mit Hülfe der Wärme abgedampft wird, beim Erkalten kleine Körner oder durchsichtige Splitter fallen. Diese kleinen Krystalle sind, abgewaschen, nicht mehr sauer und wenig löslich. Wenn man es dagegen langsam bis zur Trockne abdampft, so giebt es eine gummichte Masse, welche das kalte Wasser in saures Acetat, das sich auflöst, und in basisches Acetat, das auf dem Grunde der

Flüssigkeit zersetzt. Ein Ueberschuß von Säure bewirkt die gänzliche Auflösung des Salzes.

Sauerkleesaures Cinchonin. Die Sauerkleesäure bildet mit dem Cinchonin ein neutrales Salz, das in der Kälte sehr wenig löslich ist und löslicher wird, wenn man einen Ueberschuß von Säure hinzufügt. Man erhält es leicht, indem man sauerkleesaures Ammoniak in die Auflösung eines neutralen und löslichen Cinchoninsalzes bringt. Es bildet sich auf der Stelle ein weißer, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag, von dem jedoch das siedende Wasser sehr erhebliche Quantitäten auflöst. Die Sauerkleesäure, im Ueberschuß zugesetzt, löst ihn leicht wieder auf; dieses Salz ist sehr löslich in Alkohol, besonders in der Wärme; ein Theil davon schlägt sich beim Erkalten nieder.

Weinsteinsaures Cinchonin. Das weinsteinsaure Cinchonin ist wenig löslich; die alkalischen Tartrate fällen auch die löslichen Cinchoninsalze. Dieses Salz ist jedoch löslicher, als das vorhergehende.

Gallussaures Cinchonin. Die Gallussäure bildet mit dem Cinchonin ein neutrales, in der Kälte wenig lösliches Salz; dieses Salz ist löslicher in der Wärme. Beim Erkalten trüben sich die Flüssigkeiten, die es enthalten, und werden milchicht; aber nach Verlauf von einigen Stunden klären sie sich und man findet das gallussaure Cinchonin in Gestalt kleiner, körniger, durchsichtiger Krystalle.

Die Cinchoninsalze, welche man als neutrale betrachtet hat, könnten als Uebersalze (saure Salze) betrachtet werden; die basischen Salze würden dann Neutralsalze und das Atomgewicht des Cinchonins das doppelte seyn. Diese Bemerkung läßt sich auf das Chinin und wahrscheinlich auf alle anderen organischen Basen anwenden.

Chinin.

3328. Man kann dieses wichtige vegetabilische Alkali aus der gelben Chinarinde gewinnen, indem man das Verfahren anwendet, welches Pelletier und Caventou zur Bereitung des Cinchonins aus der grauen Chinarinde ursprünglich befolgten. Aber es ist jetzt einfacher, sich zu des-

sen Bereitung des im Handel vorkommenden schwefelsauren Chinins zu bedienen. Man löst es in Wasser auf und fällt das Chinin durch eine verdünnte Auflösung eines Alkali. Man gebraucht hiezu vorzugsweise das Ammoniak; das Chinin schlägt sich in weißen Flocken nieder, die sich gewöhnlich während ihres Abtrocknens ein wenig färben.

Das Chinin krystallisirt nur mit Schwierigkeit. Lange Zeit hindurch glaubte man, man könne es in dieser Gestalt nicht erhalten. Pelletier hat zuerst gezeigt, daß, wenn man es in Alkohol bei 40 Grad auflöst und die Auflösung an einem kalten und trocknen Orte stehen läßt, man, mittels freiwilliger Verdunstung, seidenähnliche Büschel von nicht näher bestimmbarer Form erhält.

Man erhält es auch mittels des Alkohols krystallisirt, indem man in diesem Vehikel in der Wärme den weißen Niederschlag auflöst, welchen man durch Fällung des schwefelsauren Chinins mit Ammoniak erhält. Man fügt der heißen Auflösung ein wenig Ammoniak bei, und beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man das Chinin in sehr feinen, glänzenden, seidenartigen Nadeln, gänzlich frei von Ammoniak.

Endlich haben neuerdings Henri und Delondre folgendes Verfahren angegeben. Man nimmt ein krystallisirtes und sehr reines Chininsalz, löst es in einer großen Menge Wasser auf und fällt das Chinin mittels Ammoniak. Wenn der Niederschlag ausgewaschen ist, löst man ihn in schwachem Alkohol auf und fügt Wasser zu der Auflösung, bis sie milchicht wird. Man läßt sie an der freien Luft stehen und in wenigen Tagen verwandeln sich die in Form eines flüssigen Harzes niedergeschlagenen Theile in strahlige Krystalle. Die Wände des Gefäßes bedecken sich noch mit ähnlichen Krystallen, welche die Form langer, sechsseitiger Prismen haben, welche verwittern.

3329. Das krystallisirte Chinin ist ein Hydrat. Wenn man diese Krystalle der Einwirkung der Hitze unterwirft, erweichen sie sich anfangs; sodann verwandeln sie sich in ein weißes Pulver. Sie verändern ihren Zustand nicht bis über 150 bis 155° C. hinaus, bei welcher Temperatur sie schmel-

zen, indem sie Wasser verlieren. Das schnell abgekühlte Chinin wird nachgehends gelb, durchscheinend und zerreiblich, wie Kolophonium. Wenn es sehr rein ist und man es nach dem Schmelzen langsam in den festen Zustand übergehen läßt, so nimmt es ein gewässertes Ansehen und einen faserigen Bruch an und wird dunkel. In allen Fällen ist es, einmal geschmolzen, wasserfrei. Durch Reibung wird es stark elektrisch und nimmt Harzelektricität an.

Das niedergeschlagene und das krystallisirte Chinin befinden sich also, eines wie das andere, im Hydratzustande. Das wasserfreie Chinin, in Berührung mit Wasser, schwillt nach Verlauf von einiger Zeit auf, spaltet sich und geht in den Zustand des Hydrats zurück.

Das Chinin besitzt einen sehr bittern Geschmack, welcher ganz an die Bitterkeit der Chinarinde selbst erinnert. Es ist viel bitterer als das Cinchonin. Es stellt die blaue Farbe des durch eine Säure gerötheten Lakmuspapieres wieder her und bildet mit den Säuren völlig bestimmte Salze, welche alle ein eigenthümliches, perlmutterartiges Ansehen haben. Es ist etwas löslich in Wasser, denn ein Theil Chinin löst sich in 200 Theilen siedenden Wassers auf. Der Alkohol löst es in großer Menge auf und läßt es gewöhnlich in Gestalt einer weichen, klebrigen Materie zurück, welche an der Luft hart wird und ein harzichtes Ansehen annimmt. Es löst sich in größerer Menge im Aether auf, als das Cinchonin.

Das wasserfreie Chinin ist von Pelletier und mir analysirt worden. Liebig hat seitdem diese Analyse berichtigt und gefunden, daß dieser Stoff folgende Zusammensetzung hat:

40 At. Kohlenstoff . .	1528,75	74,39
24 At. Wasserstoff . .	149,75	7,25
2 At. Stickstoff . . .	177,03	8,62
2 At. Sauerstoff . .	200,00	9,74
	2055,53	100,00

Bei der Bearbeitung der Chinarinden zur Gewinnung dieser Base erhält man gewöhnlich, welche Extractionsmethode man auch anwenden möge, ein Gemenge von Chinin und Cinchonin, entweder für sich oder im Salzzustande. Um

beide zu trennen, wenn sie frei sind, löst man sie in Alkohol auf und verdampft die Auflösung bis zu einem gewissen Punkte: das Cinchonin krystallisirt beim Erkalten und das löslichere Chinin bleibt, mit einer kleinen Quantität Cinchonin gemengt, in der Auflösung zurück. Indem man diese Behandlung wiederholt, gelangt man fast bis zu einer vollkommenen Reinigung. Man kann noch das Gemenge mit Aether digeriren lassen, welcher das Chinin auflöst und das Cinchonin zurückläßt.

Wenn die beiden Basen im Zustande des Sulfates vorhanden sind, so concentrirt man die Auflösung bis zu einem gewissen Punkte; das schwefelsaure Chinin krystallisirt zuerst, da es weniger löslich ist; die Mutterlauge enthält noch das schwefelsaure Cinchonin, gemengt mit einer kleinen Quantität schwefelsauren Chinins.

3330. Schwefelsaure Chininsalze. Es existiren zwei Chininsulfate: ein neutrales Sulfat und ein basisches. In der Heilkunde wendet man gewöhnlich das letztere von diesen beiden Salzen an.

Die ausgezeichnet fieberwidrigen Kräfte der schwefelsauren Chininsalze haben ihnen, als Arzneimitteln, eine hohe Wichtigkeit verschafft. Ihre Bereitung geschieht nach einem sehr großen Maßstabe und bildet einen neuen Zweig der Industrie, womit Pelletier und Caventou ihr Vaterland bereichert haben. In Frankreich wird der größte Theil des in der ganzen civilisirten Welt verbrauchten schwefelsauren Chinins bereitet, was dieses Produkt zu einem sehr erheblichen Ausfuhrartikel macht. Blos in Paris bereitet man nicht weniger als 120,000 Unzen des Jahres.

Man kennt mehrere Verfahrungsarten, um die schwefelsauren Chininsalze aus den Chinarinden zu gewinnen. Ich will jetzt in einige Einzelheiten dieses Gegenstandes eingehen.

Pelletier und Caventou behandelten die gelbe Chinarinde mit Alkohol, dampften die weingeistige Tinktur in verschlossenen Gefäßen ab, und behandelten dann den Rückstand neuerdings mit Salzsäure, welche das Chinin und zu gleicher Zeit einige andere Stoffe auflöste. Man behandelte sodann dieses unreine, salzsaure Chinin mit Magnesia im

Ueberschusse, die das Chinin fällte. Man wusch diese mit dem Ueberschusse von Magnesia gemengte Base mit reinem Wasser aus. Endlich löste man das Chinin in Alkohol auf und erhielt es nach der Verdampfung des Alkohols im Zustande sehr großer Reinheit. Hierauf behandelte man es mit schwacher Schwefelsäure, um es in Sulfat zu verwandeln.

Dieses langwierige und kostspielige Verfahren war als analytischer Proceß angegeben worden. Wie jedoch das Chinin als Arzneimittel angenommen wurde, war es nöthig, vortheilhaftere Wege aufzusuchen. Henri d. j. lehrte ein kurzes und öconomisches Verfahren kennen, welches hauptsächlich darin besteht, daß die Chinarinde mit angesäuertem siedendem Wasser, welches das Chinin herauszieht, behandelt und statt der Magnesia Kalk angewendet wird, um das so gebildete Chininsalz zu zersetzen. Dieses Verfahren ist, mit einigen dabei angebrachten Abänderungen, wirklich dasjenige, welches zur Bereitung des schwefelsauren Chinins im Großen angewendet wird. Folgendes ist ungefähr der Gang des Processes.

Man pulvert die gelbe Chinarinde und bringt sie mit 8 bis 10 Theilen Wasser, dem man 12 Procente concentrirte Schwefelsäure oder besser 25 Procente Salzsäure beimischt, zum Sieden. Man unterhält das Sieden wenigstens eine Stunde lang. Diesen Absud seiht man darauf durch Leinwand und unterwirft den Rückstand einem zweiten und selbst einem dritten Aufkochen, indem man dieselben Quantitäten Wasser und um die Hälfte weniger Säure anwendet. Dieses Abkochen setzt man so lange fort, bis der Satz keinen Geschmack mehr hat.

Wenn die Absüde kalt sind, fügt man Kalkmilch in kleinen Portionen hinzu, indem man das Ganze ohne Unterlaß sorgfältig umrührt, um die Wirkung dieser Base auf die saure Flüssigkeit zu begünstigen. Man untersucht von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit mit Hülfe von Reactionspapieren. Man muß einen Ueberschuß von Kalk beifügen, damit er mit der färbenden Materie einen unlöslichen Lack bilde. Ohne diese Vorsicht würde man die Behandlung erschweren und die Produkte würden von schlechter Qualität seyn. Sobald

der Absud alkalinisch geworden ist, verliert er seine röthliche Farbe und geht ins dunkelgraue über; es bildet sich sogleich ein flockiger Niederschlag von röthlichgrauer Farbe.

Wenn der Absatz gehörig zu Stande gekommen ist, bringt man ihn auf Leinwand und läßt ihn abtropfen; dann preßt man ihn unter allmählig vermehrtem Drucke aus.

Die ablaufenden Flüssigkeiten, sowohl von der Leinwand als von der Presse, werden in ein Gefäß gesammelt; sie geben nach längerer Zeit einen neuen Bodensatz.

Man erhält also, mittels der Presse, den kalkhaltigen Niederschlag in Form eines Kuchens, den man mit Alkohol behandeln muß, um das Chinin daraus abzuscheiden. Einige lassen diesen kalkhaltigen Niederschlag vor der Behandlung mit Alkohol vollkommen austrocknen; andere behandeln ihn unmittelbar damit; in diesem letztern Falle ist man genöthigt, stärkeren Alkohol anzuwenden. Da aber die Materie wenig Zusammenhang hat, so durchdringt sie der Alkohol leichter. Wenn man den Kuchen vollkommen abtrocknet, zerreibt man ihn nachher zu einem feinen Pulver; dann läßt man ihn in der Wärme mit Alkohol von 34° digeriren. Man wiederholt dieses Digeriren, welches in verschlossenen Gefäßen im Wasserbad geschieht, so oft, als der Alkohol sich noch merklich färbt und einen bittern Geschmack annimmt. Aber die letzten Flüssigkeiten werden bei Seite gestellt, um damit kalkhaltige, noch nicht erschöpfte Niederschläge zu behandeln.

Die mit Chinin geschwängerten, weingeistigen Flüssigkeiten werden nun der Destillation unterworfen und man destillirt ungefähr drei Viertheile des angewandten Alkohols über. Zu dem Rückstande fügt man mit Wasser verdünnte Schwefelsäure, bis er das blaue Papier röthet. Man dampft eine, durch Erfahrung zu bestimmende, angemessene Quantität der sauren Flüssigkeit ab, läßt sie erkalten und findet sie am andern Tage in eine Masse von Sulfat in nadelförmigen Krystallen verwandelt. Das Sulfat wird auf Leinwand gesammelt, wo man es abtropfen läßt, und unter allmählig verstärktem Drucke ausgepreßt.

Man sammelt die Mutterlaugen, um sie nacheinander durch Abdampfen und Kryſtalliſiren beſonders zu behandeln. Es iſt jedoch vorzuziehen, ſie mit Waſſer zu verdünnen, das Chinin daraus durch Kalk zu fällen und dieſen Niederſchlag mit Alkohol und Schwefelſäure wieder vorzunehmen, wie bei der erſten Operation.

Da das Sulfat, wie es roh aus der Preſſe hervorgeht, nicht ſehr weiß iſt, ſo löſt man es in einer hinreichenden Menge ſiedenden Waſſers auf und läßt es dann einige Augenblicke mit Thierkohle ſieden, um es zu entfärben. Man filtrirt die Löſung in der Wärme und raſch, und ſammelt die klare Flüſſigkeit in Schüſſeln, wo man ihr oft etwas Schwefelſäure zuſetzt, um die Kryſtalliſation zu erleichtern, welche gewöhnlich am andern Tage vor ſich geht. Nach dieſer Zeit läßt man das Sulfat abtropfen, ſammelt es ſodann auf Hürden und trocknet es.

Dieſe Abtrocknung erfordert viel Sorgfalt; denn ſowie ſie ein wenig zu lang fortgeſetzt wird, verwittert das Salz und die Kryſtalle zerfallen zu Mehl.

Bei dieſem Verfahren liefert gewöhnlich ein Pfund gute Chinarinde drei Drachmen fünfzig bis ſechzig Gran ſchwefelſaures Chinin. Man kann noch einige Gran darüber gewinnen, aber man muß dann Alkohol von 40° bei der Behandlung gebrauchen, was den Vortheil wieder aufhebt.

Dieſe Fabrikation erfordert eine große Menge Alkohol, was ſie der immer unangenehmen Beaufſichtigung von Seiten der Agenten des Fiscus anheim giebt. Außerdem iſt der Preiß des bei den Operationen verloren gehenden Alkohols beträchtlich genug, ſo daß man Mittel geſucht hat, die Anwendung dieſes Vehikels zu umgehen. Nichts iſt, in dieſer Hinſicht, vorzüglicher, als das Verfahren, auf welches Pelletier, als Erfinder, ein Patent genommen hat. Wenn man ſich trockne Kuchen von Chinarinde und Kalk auf die gewöhnliche Weiſe verſchafft hat, behandelt man ſie mit Terpentinſpiritus, welcher das Chinin auflöſt. Dieſe Auflöſung wird mit Waſſer, welches mit Schwefelſäure angeſäuert iſt, umgerührt und läßt ſo das Chinin fallen, welches ſich in Sulfat verwandelt. Nach ruhigem Stehen ſchwimmt das

Öl obenauf und kann aufs neue angewendet werden, während das Sulfat, wie gewöhnlich, abgedampft wird. Es scheint, daß man bei diesem Verfahren ein Zwanzigstel Chinin weniger erhält, als bei dem vorigen, was ein Hinderniß ist, sich dessen zu bedienen. Jedoch kann man hoffen, daß man bei einigen Abänderungen noch dahin gelangen wird, den ganzen Inhalt an Chinin auszuziehen. Jedenfalls würde, wenn man das Chinin in Amerika bereiten wollte, dieses Verfahren wegen seiner Einfachheit den Vorzug vor allen andern verdienen.

3331. Ich muß noch zwei andere Verfahrungsweisen erwähnen, welche wesentlich von den bisher beschriebenen abweichen.

Badollier läßt einen Theil gelbe Chinarinde in acht Theilen Wasser sieden, welches mittels Aetzkalis alkalinisch gemacht worden. Die siedende Flüssigkeit muß einen stark laugenhaften Geschmack haben. Nach einem viertelstündigen Aufkochen entfernt man das Feuer und läßt sie erkalten. Man seiht das Gemisch unter Auspressen durch dichte Leinwand. Den Satz wäscht man mehrere Male aus und bringt ihn unter die Presse. Wenn die China ausgelaugt ist, so erwärmt man sie gelind mit Wasser und fügt nach und nach Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit sauer ist. Sobald sie auf dem Punkt ist, zu sieden, filtrirt man sie und fügt schwefelsaure Magnesia, sodann Aetzkali hinzu. Man sammelt den Niederschlag, trocknet ihn und behandelt ihn mit Alkohol und Schwefelsäure.

Stoltze läßt einen Theil gepulverte Chinarinde mit dem sechsfachen Gewichte Wasser sieden, wozu man Kalk fügt. Man drückt aus und läßt die ausgepreßte Masse mit einer Quantität Salzsäure digeriren, deren Gewicht dem sechzehnten Theile des Gewichtes der Rinde gleich ist. Man filtrirt die Auflösung, concentrirt sie und fällt sie durch Aetzkali. Man erhält auf diese Weise ein Gemeng von Kalk und von Chinin, welches man mittels Alkohol trennt, oder auch unmittelbar durch verdünnte Schwefelsäure.

Diese Verfahrungsarten haben zum Zwecke, die vegetabilischen Alkalien in der Rinde selbst zurückzubehalten, wäh-

rend man mittels des alkaliniſchen Waſſers die Säuren, die färbenden und extractiven Materien, das Gummi u. ſ. w. auflöſt. Sie werden jetzt wenig oder gar nicht angewendet, denn ſie ſind weit entfernt, den Werth des Proceſſes zu haben, welchen ich vorſtehend beſchrieben habe.

Man kann übrigens durch dieſe verſchiednen Proceſſe nach Willkühr das neutrale oder das baſiſche Sulfat erhalten, je nach der angewendeten Quantität Säure. Bei der Bereitung im Großen erhält man oft Gemenge von beiden. Gewöhnlich aber bereitet man das baſiſche Sulfat, welches zuerſt bekannt geworden iſt und für den mediciniſchen Gebrauch verſchiedene Vorzüge darbietet. Folgendes ſind übrigens die Eigenſchaften dieſer beiden Stoffe.

3332. Baſiſch ſchwefelſaures Chinin. Dieſes Salz verwittert ſchnell an der Luft. Es löſt ſich in 740 Th. Waſſer bei 15° und in ungefähr 30 Theilen bei 100° auf. Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es zu ſeiner Auflöſung achtzig Theile Alkohol von 0,85 Dichte. Siedender Alkohol löſt weit mehr davon auf. Nach angemeſſenem Abdampfen kryſtalliſirt dieſes Salz in ſchmalen, langen, leicht biegſamen, perlmutterartig glänzenden Splittern oder Nadeln. Wird es erhitzt, ſo ſchmilzt es leicht und iſt alsdann geſchmolzenem Wachſe ähnlich. Bei erhöhter Temperatur nimmt es eine ſchöne rothe Farbe an und verbrennt endlich, ohne einen Rückſtand zu laſſen. Das kryſtalliſirte baſiſche Sulfat enthält

2 At. Chinin	4111,06	74,6
1 At. Schwefelſäure	501,16	9,1
16 At. Waſſer	900,00	16,3
Kryſtalliſirtes baſiſches Sulfat	5512,22	100,0

Von dieſen ſechzehn Atomen Waſſer gehen zwölf verloren, wenn man das Salz verwittern läßt; es enthält alsdann noch vier Atome Waſſer und iſt zuſammengeſetzt aus

2 At. Chinin	4111,06	84,9
1 At. Schwefelſäure . . .	501,16	10,3
4 At. Waſſer	225,00	4,8
Verwittertes baſiſches Sulfat	4837,22	100,0

Nach Baup verliert dieſes letztere, im Trockenofen ausgetrocknet, den Reſt ſeines Waſſers und iſt alsdann zuſammengeſetzt aus

2 At. Chinin	4111,06	89,1
1 At. Schwefelsäure	501,16	10,9
Wasserfreies basisches Sulfat	4612,22	1000,0

Liebig hingegen findet das bei 120° getrocknete basische Sulfat von der nämlichen Zusammensetzung, wie das verwitterte Sulfat, und scheint zu glauben, daß das wasserfreie basische Sulfat nicht erhalten werden könne. Es ist dies ein Punkt, welcher demnach neuer Untersuchung bedarf.

Dieses basische Sulfat besitzt eine sehr merkwürdige Eigenschaft, welche Callaud d'Annecy zuerst beobachtet hat; es wird leuchtend, wenn man es einer Temperatur von 100 Graden aussetzt. Reibung vermehrt diese Phosphorescenz bedeutend, und der geriebene Stoff zeigt sich mit Glaselectricität, dem Electroscop sehr bemerklich, geladen.

Neutrales schwefelsaures Chinin. Dieses Salz unterscheidet sich und trennt sich leicht von dem vorigen durch seine größere Löslichkeit im Wasser. Es entsteht immer, wenn die Krystallisation unter dem Einflusse eines Ueberschusses von Schwefelsäure vor sich geht. Es röthet das Lakmuspapier, aber sein Geschmack ist nicht sauer.

Dieses Salz ist in 11 Theilen Wasser bei 13° C. und schon in 8 Theilen bei 22° C. löslich. Bei 100 Grad schmilzt es in seinem Krystallwasser. In schwachem Alkohol, wie in absolutem, ist es in der Wärme viel löslicher, als in der Kälte. Die Krystalle, welche sich in dieser letztern Flüssigkeit bilden, zerfallen zu Pulver, wenn man sie der Luft aussetzt.

Es krystallisirt in rectangulären Prismen, die bald zusammengedrückt sind, bald quadratische Basis haben. Sie sind am Ende abgestumpft oder mit zwei, drei oder vier Flächen zugeschärft. Gewöhnlich krystallisirt dieses Salz in kleinen, nadelförmigen Prismen, und um etwas große Krystalle zu erhalten, muß man es im Trockenofen abdampfen. An der Luft verwittert es. Es enthält:

1 At. Chinin . . .	2055,53	59,4
1 At. Schwefelsäure .	501,16	14,3
16 At. Wasser . . .	900,00	26,3
	3456,69	100,0

Der hohe Preis des schwefelsauren Chinins und sein starker Verbrauch haben oft Verfälschungen veranlaßt.

Man hat es mit Zucker, mit nadelförmig krystallisirtem schwefelsauren Kalke, mit Borsäure, mit Margarinsäure u. s. w. gemengt. Das Vorhandenseyn einer mineralischen Materie, wie der Gyps oder die Borsäure, erkennt man leicht, indem man einen Theil des verdächtigen Salzes einäschert. Die mineralische Materie bleibt unversehrt zurück.

Die Gegenwart des Zuckers und jene der Margarinsäure erkennt man ebenfalls bei der Einäscherung des Salzes, wegen des characteristischen Geruches, welchen diese beiden Stoffe beim Verbrennen von sich geben. Die Margarinsäure kann man mittels schwacher Salzsäure trennen, welche sie nicht auflöst. Der Zucker, der viel löslicher ist, als die Sulfate, kann ebenfalls an dieser Eigenschaft erkannt werden; oder noch besser, indem man das Salz in Wasser auflöst, es durch einen Ueberschuß von Baryt zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt, den freien Baryt durch einen Strom Kohlensäuregas entfernt und die Flüssigkeit abdampft, welche dann nichts, als Zucker, enthält *).

3333. Salzsaures Chinin. Dieses Salz ist löslicher, als das schwefelsaure Chinin und weniger löslich, als das salzsaure Cinchonin. Auch unterscheidet es sich von dem letzteren durch sein perlmutterartiges Ansehen.

Nach Pelletier und Caventou würde es nicht ganz 7 Procent Salzsäure enthalten, während Liebig gefunden hat, daß das einem Strome von trocknem Salzsäuregas ausgesetzte Chinin eine solche Menge davon absorbirt, daß die Verbindung ungefähr 18 Procent davon enthält. Es ist also anzunehmen, daß es zwei Chininhydrochlorate gibt.

---

*) Vorzüglich hat man jetzt die Verfälschung des schwefelsauren Chinins mit Salicin zu befürchten. Dieselbe erkennt man aber leicht durch die intensiv rothe Färbung, die beym Daraufgießen von etwas concentrirter Schwefelsäure entsteht, während reines schwefelsaures Chinin davon in der Kälte nur schwach gelblich gefärbt wird.

D. Übers.

Das neutrale, von Liebig erhaltene Salz enthält

1 At. Chinin . .	2055,53	81,9
1 At. Säure . . .	455,14	18,1
	2510,67	100,0

Salpetersaures Chinin. Die Salpetersäure vereinigt sich leicht mit dem Chinin und bildet mit demselben ein Nitrat, welches sich, durch Concentration der Flüssigkeiten, in Form einer öligen Flüssigkeit ausscheidet und, wie jenes des Cinchonins, nach Verlauf einer gewissen Zeit krystallisirt.

Jodsaures Chinin. Wenn man die gelöste Jodsäure mit Chinin sättigt, so krystallisirt die concentrirte und warm filtrirte Flüssigkeit alsbald beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln.

Chlorsaures Chinin. Es wird auf die nämliche Art bereitet, wie das vorige Salz. Diese Verbindung erscheint in Gestalt sehr dünner Prismen, welche sich zu Büscheln vereinigen. Erhitzt schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten fest wird und das Ansehen eines durchscheinenden Firnisses erhält; wenn man fortfährt, es zu erhitzen, so zersetzt es sich plötzlich mit Explosion.

Phosphorsaures Chinin. Dieses Salz unterscheidet sich vom phosphorsauren Cinchonin dadurch, daß es sehr leicht krystallisirt; es erscheint in kleinen, weißen Nadeln von etwas Perlmutterglanz. Es ist löslich in Alkohol.

Arsenikſaures Chinin. Das arsenikſaure Chinin gleicht, was das Aeußere betrifft, sehr dem phosphorsauren Chinin, doch glänzt es weniger. Wenn man es mit dem arsenikſauren Cinchonin vergleicht, welches nicht krystallisirt, so findet man in der Vergleichung dieser beiden Salze ein Mittel, das Chinin von dem Cinchonin zu unterscheiden.

Essigsaures Chinin. Das Chinin, in Vereinigung mit der Essigsäure, verhält sich ganz anders, als das Cinchonin; letzteres bildet ein unkrystallisirbares Salz, sobald es sauer ist, während das einigermassen saure Chininacetat sehr leicht krystallisirt. Bei einem gewissen Grade von Abdampfung wird aus der Auflösung eine krystallinische, aus langen, breiten und glänzenden Nadeln gebildete Masse. Bei einem langsameren Abdampfen gruppiren sich die platten und

blätterigen Nadeln sternförmig und bilden Warzen, die ein eigenthümliches Ansehen gewähren. Dieses Salz ist in der Kälte wenig löslich; wenn es gefärbt ist, kann man es bleichen, indem man es mit kaltem Wasser auswäscht; es senkt sich nach dem untern Theile des Gefäßes und schlägt sich in breiten, seidenähnlichen Fäden, mit atlasartigem Lichtreflex, nieder. Es ist viel löslicher in siedendem Wasser. Seine in der Wärme gesättigte Auflösung wird beim Erkalten zu einer festen Masse.

Sauerkleesaures Chinin. Die Sauerkleesäure bildet mit dem Chinin ein neutrales Salz, das in der Kälte sehr wenig löslich ist. Dieses Salz löst sich jedoch in ziemlich großer Menge in siedendem Wasser und seine gesättigte Lösung wird beim Erkalten zu einer glänzenden, aus Nadeln gebildeten Masse. Es ist in einem Überschusse von Sauerkleesäure löslich, und bildet dann ein saures Salz, das ebenfalls in Nadeln krystallisirt.

Das neutrale sauerkleesaure Chinin ist sehr löslich in Alkohol, und da es sich darin in der Wärme in größerer Menge auflöst, als in der Kälte, so kann man es in sehr weißen Nadeln krystallisirt erhalten. Indem man Sauerkleesäure in eine Auflösung eines Chininsalzes bringt, entsteht ein weißer, aus sauerkleesaurem Chinin bestehender Niederschlag. Mit mehr Leichtigkeit bereitet man dieses Salz durch doppelte Zersetzung, mit etwas concentrirten Flüssigkeiten.

Weinsteinsaures Chinin. Das weinsteinsaure Chinin unterscheidet sich wenig vom Oxalat derselben Base; jedoch scheint es etwas löslicher seyn.

Gallussaures Chinin. Die Gallussäure bildet in allen Auflösungen von Chininsalzen Niederschläge, vorausgesetzt jedoch, daß die Auflösungen nicht zu sehr verdünnt seyen. Die alkalinischen Gallate sind noch empfindlicher für die Gegenwart des Chinins. Die Gallussäure verbindet sich direkte mit dem Chinin und bildet ein neutrales, in der Kälte sehr wenig lösliches Salz. Dieses Salz löst sich in der Wärme auf; beim Erkalten werden die Flüssigkeiten milchicht und es bildet sich ein jederzeit undurchsichtiger Niederschlag. Das

gallusſaure Chinin iſt löslich in Alkohol und in einem Überſchuſſe von Säure.

Gerbſaures Chinin. Die Galläpfel-Aufgüſſe und Tincturen fällen das Chinin aus ſeinen Auflöſungen. Es ſcheint, daß ſie dies durch das Tannin (d. i. die Gerbſäure) bewirken, das ſie enthalten; denn das reine Tannin ſelbſt fällt die Chininſalze farblos. Der in Waſſer wenig lösliche Niederſchlag löſt ſich in Eſſigſäure auf.

Aricin.

Syn. Cusconin.

Pelletier u. Coriol, Journ. de Pharm. XV, 575. — Leverköhn, Buchner's Repertorium, XXXII, 478; XXXIII, 353 und XXXVI, 274. — Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. LI, 184.

3334. Das Aricin iſt 1829 von Pelletier und Coriol *) in einer Rinde entdeckt worden, die von Arica kam und betrüglicherweiſe, in Peru ſelbſt, der nach Europa geſchickten Chinarinde beigemengt wird. Die botaniſche Herkunft dieſer Rinde, welche äußerlich der gelben Chinarinde ſich ſehr ähnlich zeigt, iſt noch nicht völlig bekannt.

Wenn man dieſe Rinde den Operationen unterwirft, welche zur Gewinnung des Chinins und des Cinchonins aus den Chinarinden angewendet werden, ſo erhält man eine weiße kryſtalliſirbare Materie, die durch ihre phyſikaliſchen Eigenſchaften dem Cinchonin ähnlich iſt, aber durch ihr ganzes chemiſches Verhalten ſich bedeutend davon unterſcheidet.

Das Aricin iſt ganz unlöslich in Waſſer; auch ſcheint es anfangs ohne Geſchmack zu ſeyn; nach Verlauf von einiger Zeit läßt es jedoch im Munde ein brennendes und herbes Gefühl zurück. In einer Säure aufgelöſt entwickelt es ſeinen Geſchmack und wird ſehr bitter. Wenn man es erhitzt, ſo ſchmilzt es, wie das Chinin, bei einer geringern Temperatur, als jene, die ſeine Zerſetzung bedingt, und verflüchtigt ſich nicht, wie das Cinchonin.

---

*) Und beinahe zu gleicher Zeit in Teutſchland von Leverköhn, der es Cusconin nannte. D. Überſ.

Das Aricin besitzt die gewöhnlichen Eigenschaften der vegetabilischen Alkalien; es verbindet sich mit den Säuren und sättigt sie.

Seine Verbindung mit der Schwefelsäure ist nicht krystallisirbar im Wasser. Wenn man dieses Sulfat in heißem Wasser auflöst, so wird die Solution, wenn sie neutral ist, beim Erkalten zu einer weißen, zitternden Gallerte, wie es mit einer Auflösung von Hausenblase in Mandelmilch der Fall seyn würde. Die gallertähnliche Masse verwandelt sich, an trockner Luft stehen gelassen, in eine hornähnliche Materie, die mit Hülfe des siedenden Wassers wieder den gallertähnlichen Zustand annehmen kann.

Dieses Sulfat, in siedendem Alkohol aufgelöst, krystallisirt dagegen in seidenähnlichen Nadeln, die dem Ansehn nach sehr dem schwefelsauren Chinin gleichen.

Wenn man der gelatinösen Auflösung des Sulfates einige Tropfen Schwefelsäure beifügt, bildet sich ein anderes Sulfat, welches in abgeplatteten Nadeln krystallisirt.

Die Wirkung der Salpetersäure auf das Aricin ist charakteristisch; in der That, wenn man sich zu dessen Auflösung der concentrirten Salpetersäure bedient, so nimmt es augenblicklich eine sehr intensiv grüne Farbe an; wenn die Säure etwas schwächer ist, so ist die grüne Farbe heller, und wenn die Säure sehr verdünnt ist, so löst sie die Materie auf, aber ohne Färbung.

Wenn die Salpetersäure das Aricin grün färbt, so wirkt sie verändernd auf die chemische Constitution desselben ein; wenn die Säure hinreichend verdünnt ist, um eine farblose Auflösung hervorzubringen, so erhält man eine einfache Verbindung der Säure mit dem Alkali, ein Aricinnitrat.

Das Aricin hat, nach Pelletier, folgende Zusammensetzung:

40 At. Kohlenstoff .	1530,4	70,9
24 At. Wasserstoff .	150,0	6,9
2 At. Stickstoff . .	177,0	8,3
3 At. Sauerstoff . .	300,0	13,9
	2157,4	100,0

3335. Wenn man dieſe Zuſammenſetzung mit jener des Cinchonins und der des Chinins zuſammenhält, ſo wird man überraſcht von einem ſehr merkwürdigen Verhältniſſe, das unter dieſen drei Stoffen ſtatt findet, und man ſieht, daß man ſie ausdrücken kann als gebildet aus einem gemeinſchaftlichen Radikal, verbunden mit 1, 2, 3 Atomen Sauerſtoff. Man würde in der That, mit einer kleinen Abänderung des Waſſerſtoffgehaltes des Cinchonins, haben:

$$(C^{40}\ H^{24}\ Az^2) + O = \text{Cinchonin},$$
$$(C^{40}\ H^{24}\ Az^2) + O^2 = \text{Chinin},$$
$$(C^{40}\ H^{24}\ Az^2) + O^3 = \text{Aricin}.$$

Strychnin.

Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. X, 142; verglichen mit VIII, 305. — Henry, Journ. de Pharm. VIII, 401. — Coriol, ebendaſ. XI, 492. — Robiquet, a. a. O. 580. — Pelletier u. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV, 176. — Henry d. j., Journ. de Pharm. XVI, 752. — Liebig, Pogg. Annal. XXI, 21 u. 487. — Wittstock, Pharmacopoea Borussica edit. IV.

3336. Das Strychnin iſt 1818 von Pelletier u. Caventou entdeckt worden. Es kommt in mehreren Species des Genus Strychnos vor, und namentlich in der Brechnuß (Strychnos nux vomica), in der St. Ignatiusbohne (Strychnos Ignatia) und im Schlangenholz (Strychnos colubrina). Später fanden ſie es auch in einem giftigen Präparat, welches die Wilden zur Vergiftung ihrer Pfeile anwenden und mit dem Namen Upas-Tienté bezeichnen. In dieſen verſchiedenen Materien trifft man es mit Brucin, einer andern organiſchen Baſe, wovon es ſchwer zu trennen iſt, gemengt an.

Man hat mehrere Verfahrungsarten zur Gewinnung des Strychnins vorgeſchlagen.

a. Die erſte, welche man Pelletier und Caventou verdankt, wurde bei der Behandlung der St. Ignatiusbohne angewendet. Sie beſteht darin, daß man dieſe Subſtanz raſpelt, ſie mit Schwefeläther erſchöpft, ſodann dieſelbe ſehr oft mit ſiedendem Alkohol behandelt. Nach Abdampfung des Alkohols bleibt eine gelblichbraune, ſehr bittere, in Waſſer

und in Alkohol lösliche Materie zurück. Diese behandelt man mit einer Auflösung von Aetzkali: es entsteht ein Niederschlag, welcher, mit kaltem Wasser ausgewaschen, eine weiße, krystallisirte Materie von ungemeiner Bitterkeit liefert; diese ist das Strychnin.

b. Um das Strychnin aus der Brechnuß zu erhalten, bereitet man ein Alkoholextract, welches man in Wasser auflöst. Man setzt basisch-essigsaures Blei zu der Flüssigkeit, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das Strychnin bleibt, mit Essigsäure verbunden, aufgelöst zurück. Außerdem enthält die Flüssigkeit eine färbende Materie und gewöhnlich einen Ueberschuß von basisch-essigsaurem Blei. Man trennt das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und läßt die Flüssigkeit mit Magnesia aufsieden, welche das Strychnin fällt. Dieses wäscht man mit kaltem Wasser und löst es wieder in Alkohol, welcher es von dem Ueberschusse von Magnesia trennt. Durch Abdampfung des Alkohols erhält man es im Zustande vollkommener Reinheit. Auf dieselbe Weise gewinnt man auch das Strychnin aus dem Schlangenholze.

c. Henry behandelt die gepulverte Brechnuß zu wiederholten Malen mit Wasser. Diese Absüde verdampft er bis zur Consistenz eines dicken Syrups, dann fügt er portionenweise gepulverten Kalk hinzu, indem er Sorge trägt, daß ein leichter Ueberschuß davon vorhanden sey. Der Kalk bildet mit der Igasursäure, die in der Brechnuß mit dem Strychnin verbunden zu seyn scheint, ein unlösliches Salz, und fällt zugleich das Strychnin und einige andere Substanzen. Man läßt alles miteinander mehrere Stunden lang stehen. Den Bodensatz wäscht man und behandelt ihn in der Wärme zu wiederholten Malen mit Alkohol von 38°, welcher das Strychnin und einige färbende Materien auflöst.

Die weingeistige Auflösung destillirt man im Wasserbad; als Rückstand erhält man Strychnin, welches in Gestalt glänzender Krystalle erscheint, und eine kleine Quantität sehr gefärbter Flüssigkeit, welche ebenfalls Strychnin enthält und die man besonders behandelt. Indem man die Krystalle mehrmals in Alkohol auflöst, oder besser, indem man sie mit Salpetersäure verbindet, das Nitrat krystallisiren läßt, es in

Waſſer auflöſt und endlich durch Ammoniak fällt, erhält man ſehr reines Strychnin.

Ein Kilogramm Brechnuß giebt bei dieſem Verfahren 5 bis 6 Grammen Strychnin.

d. Nach Coriol muß man die gröblich gepulverte Brechnuß mehrmals mit kaltem Waſſer behandeln. Die wäſſerigen Flüſſigkeiten werden mit Vorſicht bis zur Syrupsconſiſtenz abgedampft und mittels Alkohol behandelt, welcher einen gummichten Niederſchlag erzeugt, den man auf einer Leinwand mit Alkohol wäſcht, und ſodann unter die Preſſe bringt. Man ſammelt ſämmtliche weingeiſtige Flüſſigkeiten mit Sorgfalt und verdampft ſie im Waſſerbade bis zur Extractconſiſtenz. Dieſes Extrakt, faſt ganz aus igaſurſaurem Strychnin beſtehend, wird in kaltem Waſſer aufgelöſt, welches eine gewiſſe Quantität ſchmieriger Materie abſcheidet. Man fügt neues Waſſer hinzu, bis die Flüſſigkeit aufhört, ſich zu trüben. Sodann erhöht man die Temperatur der klaren Flüſſigkeit etwas, und gießt Kalkmilch dazu, ſo daß das igaſurſaure Strychnin ganz zerſetzt wird und noch ein kleiner Überſchuß kalkiger Materie verbleibt. Der abgetropfte, ausgepreßte und ausgetrocknete Niederſchlag wird hierauf mit ſiedendem Alkohol behandelt, welcher das Strychnin auflöſt. Letzteres erhält man endlich durch Abdampfung im Waſſerbad.

In dieſem Zuſtande enthält es noch etwas färbende Materie und Brucin. Um es rein zu erhalten, läßt man es einige Zeit hindurch mit ſchwachem Alkohol maceriren, welcher das Brucin und die färbende Materie auszieht; endlich löſt man es, um es kryſtalliſirt zu erhalten, neuerdings in ſiedendem Alkohol auf und überläßt die Auflöſung dem freiwilligen Verdunſten.

e. Dieſes Verfahren hat das Unbequeme, daß es ſehr langwierig iſt; Henry d. j. gibt folgende Methode an, als die beſte unter allen, die man vorgeſchlagen hat.

Man trocknet die, nach vorausgegangenem Erweichen durch Waſſerdampf, zu ſehr feinem Pulver geſtoßene oder gemahlene Brechnuß, behandelt ſie dann in der Wärme des Waſſerbades mit Alkohol von 32°, der mittels Schwefelſäure

angesäuert ist. Auf ein Kilogr. Brechnuß rechnet man 40 bis 50 Grammen Säure und 4 bis 5 Litres Alkohol.

Man nimmt die Behandlung mit Alkohol zweimal vor und die hiedurch erhaltenen Flüssigkeiten werden zusammengegossen und mit den durch Auspressen des Satzes gewonnenen vermengt.

Man setzt sodann gepülverten Aetzkalk hinzu, und zwar im Überschusse, so daß die Säure gesättigt und die färbende Materie gefällt wird. Man dekantirt die oben auf schwimmende und etwas nach Ambra riechende weingeistige Flüssigkeit, wäscht den Bodensatz mit Alkohol, preßt ihn aus und filtrirt die Flüssigkeiten sorgfältig.

Wenn dieselben gemischt und destillirt werden, so bleibt im Helm eine grünlich braune, pechartige, alkalinische Materie zurück, die man mit Wasser sättigt, welches mit Schwefel-, Salz- oder Essigsäure sehr schwach gesäuert ist. Man filtrirt die neutrale Flüssigkeit, concentrirt sie, wenn sie zu sehr verdünnt ist, und fällt sie in der Kälte durch einen geringen Ueberschuß von Ammoniak.

Es entsteht ein Niederschlag, den man wäscht und in der Wärme mit Alkohol von 18° digeriren läßt, um das Brucin zu entfernen.

Das Strychnin wird sodann in siedendem Alkohol von 36° aufgelöst und mit etwas Thierkohle behandelt. Beim Erkalten krystallisirt es.

Was die weingeistige Auflösung des Brucins betrifft, so verdampft man sie im Wasserbad und sättigt sodann den Rückstand mit einer sehr verdünnten Säure. Indem man dem Brucinsalz Ammoniak zusetzt, schlägt man dieses Alkali nieder, das man dann in Alkohol wieder auflöst. Man läßt diesen freiwillig abdunsten, um das Brucin krystallisirt zu erhalten.

f. Endlich kann, nach Wittstock, ein Pfund Brechnuß, mittels des folgenden Verfahrens, 40 Gran salpetersaures Strychnin und 50 Gran salpetersaures Brucin liefern.

Man läßt die Brechnuß mit Alkohol von 0,94 sieden, dekantirt die Flüssigkeit und trocknet die Brechnuß in einem Ofen; sie ist alsdann leicht zu pulvern. Man er-

ſchöpft dieſes Pulver mit Alkohol, deſtillirt die vereinigten Flüſſigkeiten und behandelt dieſelben, nachdem ſie hinreichend abgedampft ſind, mit eſſigſaurem Blei, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt. Auf dieſe Weiſe ſcheidet man die färbende Materie, die Fettigkeit und die vegetabiliſchen Säuren ab. Den Bodenſatz bringt man auf ein Filtrum, wäſcht ihn wohl aus und verdampft die filtrirte Flüſſigkeit bis auf ein Pfund Brechnuß 6—8 Unzen Flüſſigkeit zurückbleiben; alsdann fügt man zwei Drachmen Magneſia hinzu und läßt das Gemenge mehrere Tage hindurch ruhig ſtehen, damit das Brucin Zeit hat, ſich abzuſetzen. Man ſammelt den Niederſchlag auf ein Linnen, drückt ihn aus, trocknet ihn und erſchöpft ihn mit Alkohol von 0,83. Indem man den Alkohol abdeſtillirt, ſcheidet ſich das Strychnin in Geſtalt eines weißen, kryſtalliniſchen, ſehr reinen Pulvers aus, während das Brucin in der Mutterlauge zurückbleibt.

Indem man das rohe Strychnin mit verdünnter Salpeterſäure bis zu vollkommener Sättigung behandelt und bei gelinder Wärme abdampft, ſetzt ſich das ſalpeterſaure Strychnin in federartigen, vollkommen weißen und reinen Kryſtallen ab. Man trennt ſie von dem Reſte der Flüſſigkeit, welcher ſpäter ſalpeterſaures Brucin in großen und harten vierſeitigen Kryſtallen giebt. Zuletzt erhält man eine gummichte Maſſe, welche man mit Magneſia, Alkohol u. ſ. w. neuerdings behandeln muß. Wenn man das Brucin fällt, ſo bleibt immer in der Auflöſung eine große Quantität davon zurück, die ſich erſt nach Verlauf von ſechs bis acht Tagen in kryſtalliniſchen Körnern abſetzt.

3337. Das Strychnin, wie es durch Kryſtalliſation aus einer weingeiſtigen, mit einer geringen Menge Waſſers verdünnten und ſich ſelbſt überlaſſenen Löſung erhalten wird, erſcheint in Geſtalt von mehr oder weniger voluminöſen Kryſtallen; dieſe ſind Octaëder oder vierſeitige Prismen, die ſich in abgeſtumpft vierſeitige Pyramiden endigen. Wenn es raſch kryſtalliſirt, erſcheint es körnig.

Sein Geſchmack iſt unerträglich bitter; ſein Nachgeſchmack bewirkt ein Gefühl, das man mit dem von gewiſſen Metallſalzen veranlaßten vergleichen kann; es iſt geruchlos.

Seine Wirkung auf den thierischen Organismus ist eine der kräftigsten; es erregt einen heftigen Tetanus und veranlaßt fast augenblicklichen Tod, wenn man es in die Venen einspritzt.

In Berührung mit der Luft erfährt es keine Veränderung. Es ist schmelzbar, aber nicht flüchtig. Die Temperatur, bei welcher seine Zersetzung statt findet, ist geringer, als jene, bei der sich die Mehrzahl der vegetabilischen Materien zersetzt. Bei freiem Feuer erhitzt bläht es sich auf, wird schwarz, giebt empyreumatisches Oel, etwas ammoniakalisches Wasser, Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoff. Es bleibt eine sehr voluminöse Kohle zurück.

Wiewohl sein Geschmack sehr intensiv ist, so ist das Strychnin doch fast unlöslich in Wasser. Ein Theil erfordert, um sich aufzulösen, 6667 Theile dieser Flüssigkeit bei der Temperatur von 10° C., und 2500 Theile bei der Temperatur des siedenden Wassers. Dennoch kann eine in der Kälte bereitete Auflösung von Strychnin, die folglich nicht ein Sechstausendtel ihres Gewichtes davon enthält, mit ihrem hundertfachen Volumen Wassers verdünnt werden, und doch noch einen sehr merklichen Geschmack behalten.

Diese Base ist wasserfrei. Sie enthält, nach Liebig,

60 At. Kohlenstoff . .	2293,11	77,20
32 At. Wasserstoff . .	199,67	6,72
2 At. Stickstoff . . .	177,02	5,95
3 At. Sauerstoff . . .	300,00	10,13
	2969,80	100,00

Wenn man ein Gemeng von Schwefel und Strychnin erhitzt, so zersetzt sich das Strychnin und es entwickelt sich eine große Menge Schwefelwasserstoff. Wenn man Strychnin und Jod mit Wasser sieden läßt, so verschwindet die Farbe des Jods und das Strychnin löst sich in großer Menge auf. Wenn man Strychnin in Wasser einrührt und einen Strom von Chlor hineinleitet, so löst sich das Strychnin vollkommen und gibt durch freiwillige Verdunstung vollkommen weißes, krystallisirtes Hydrochlorat. Fette lösen es nicht merklich auf. Dagegen löst es sich in den flüchtigen Oelen mit Leichtigkeit und kann beim Erkalten herauskrystallisiren, wenn diese Flüssigkeiten in der Wärme damit gesättigt worden. Es ist lös-

lich in gewöhnlichem, aber faſt unlöslich in reinem Alkohol. Die Aetherarten löſen es nicht merklich auf, wenn ihnen alle freie Säure gehörig entzogen iſt.

Man bereitet ſeit einigen Jahren das Strychnin im Großen aus der Brechnuß. Dieſe Baſe wird in Indien zur Tödtung des Rothwildes angewendet; ſie dient zur Bereitung vergifteter Lockſpeiſen. In der That übt das Strychnin eine ſehr auffallende Wirkung auf den thieriſchen Organismus aus, ſelbſt wenn man es in den Magen bringt, und führt in den ſchwächſten Doſen einen ſchnell tödtlichen Tetanus herbei.

3338. Schwefelſaures Strychnin. Die Schwefelſäure bildet ein neutrales Salz, das in weniger als 10 Theilen kalten Waſſers, noch mehr in der Wärme löslich iſt und durch Erkalten, oder noch beſſer durch freiwillige Verdunſtung, in Kryſtallen erhalten werden kann. Wenn das Salz ganz neutral iſt, ſo erſcheinen dieſe Kryſtalle in Geſtalt kleiner, durchſcheinender Würfel. Ein Überſchuß von Säure veranlaßt eine Kryſtalliſation in dünnen Nadeln.

Dieſes Sulfat iſt außerordentlich bitter; es wird durch alle löslichen ſalzfähigen Baſen zerſetzt, welche das Strychnin daraus fällen.

Der Luft ausgeſetzt verliert es ſeine Durchſichtigkeit. Im Waſſerbad erhitzt wird es etwas trübe, verliert aber nichts Merkliches an Gewicht. Bei geſteigerter Hitze ſchmilzt es anfangs, aber bald wird es zu einem Klumpen. Durch dieſe Operation verliert es drei Procente ſeines Gewichtes. Wenn man die Temperatur noch mehr erhöht, ſo zerſetzt und verkohlt es ſich.

Wenn das ſchwefelſaure Strychnin Kryſtalliſationswaſſer enthält, wie der vorige Verſuch anzudeuten ſcheint, ſo verliert es wenigſtens dasſelbe bei 100°; denn das bei dieſer Temperatur getrocknete Sulfat gab Liebig:

1 At. Strychnin . . .	2969,80	85,6
1 At. Schwefelſäure .	501,16	14,4
	3470,96	100,0

Salzſaures Strychnin. Das ſalzſaure Strychnin iſt löslicher, als das ſchwefelſaure; es kryſtalliſirt in Na-

deln oder sehr dünnen Prismen, die sich warzenförmig zusammengruppiren. Der trocknen Luft ausgesetzt, werden sie etwas trübe. Wenn man dieses Salz bis zur Zersetzung seiner Base erhitzt, so läßt es Salzsäure frei werden. Es enthält:

1 At. Strychnin . . .	2969,80	86,7
1 At. Salzsäure . . .	455,14	13.3
	3424,94	100,0

Phosphorsaures Strychnin. Dieses Salz ist löslich und vollkommen krystallisirbar. Man kann es nur durch doppelte Zersetzung im neutralen Zustande erhalten; wenn man mit Wasser verdünnte Phosphorsäure mit einem Ueberschuß von Strychnin sieden läßt, so bleibt die Flüssigkeit immer sauer; gerade in diesem Zustande krystallisirt es am leichtesten.

Salpetersaures Strychnin. Man bereitet es, indem man zu schwacher Salpetersäure eine zu deren Sättigung mehr als hinreichende Quantität Strychnin setzt; man erwärmt die Flüssigkeit und filtrirt sie, um den Ueberschuß der Base davon zu trennen. Die klare und farblose Flüssigkeit krystallisirt, nach hinreichendem Abdampfen, in glänzenden Nadeln.

Dieses Salz ist in der Wärme löslicher, als in der Kälte, und ungemein bitter.

Wenn das salpetersaure Strychnin einer Wärme ausgesetzt wird, welche jene des siedenden Wassers um wenig übertrifft, so wird es gelb und zersetzt sich sofort. Wenn man die Hitze vermehrt, so bläht es sich auf, verkohlt sich und läßt ein Geräusch hören, ähnlich jenem, welches der Salpeter beim Zerfließen hervorbringt. Bei dem neutralen Salze findet jedoch keine Lichtentwicklung statt, aber das saure Salz verbrennt mit Lichtentwicklung, wiewohl eine voluminöse Kohle zurückbleibt.

Das salpetersaure Strychnin ist leicht löslich in Alkohol; in Aether ist es nicht löslich.

Das Strychnin färbt sich oft roth, wenn es mit concentrirter Salpetersäure in Berührung kommt. Die Strychninsalze theilen diese Eigenschaft, wenn sie unrein sind. Das-

jenige, welches man aus der St. Ignatiusbohne erhält, ist fast immer in diesem Falle; es erhält diese Eigenschaft von einer gelben, nicht krystallisirbaren Materie, die es begleitet und wovon es schwer zu trennen ist. Das aus dem Upas-Tieuté gezogene Strychnin wird durch Salpetersäure nicht roth gefärbt. Die Gegenwart des Brucins, welches so oft mit dem Strychnin vermengt ist, ist auch eine von den Ursachen, welche dieser Base so wie ihren Salzen die Eigenschaft verleihen, sich durch concentrirte Salpetersäure mehr oder weniger intensiv roth zu färben. Im Allgemeinen bedarf in dieser Beziehung die Geschichte des Strychnins und vor Allem die seiner Salzverbindungen einer Revision. Man hat oft Färbungserscheinungen angeführt, welche wahrscheinlich dem Strychnin nicht zukommen.

Chlorsaures Strychnin. Man erhält es, indem man verdünnte Chlorsäure mit Strychnin sättigt. Die erhitzte Auflösung färbt sich und das Salz krystallisirt in dünnen und kurzen Prismen. Wenn die Auflösung concentrirt ist, gesteht sie beim Erkalten zu einem Klumpen.

Jodsaures Strychnin. Es wird eine Auflösung von Jodsäure mit Strychnin mäßig erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich weinroth. Wenn das Strychnin rein ist, so giebt diese Auflösung, concentrirt und nach dem Filtriren an einen trocknen Ort gestellt, Krystalle in Gestalt langer, durchscheinender, in oberflächlich rosenfarbene Büschel vereinigter Nadeln; man entfärbt sie, indem man sie auf einem Filtrum mit ein wenig kaltem Wasser wäscht; sie sind sehr löslich in Wasser und zersetzen sich schnell durch die Hitze.

Man behauptet, daß die Kohlensäure mit dieser Base ein basisches Salz bilde, das durch doppelte Zersetzung in Gestalt eines flockigen Magma, löslich in Kohlensäure, erhalten werden könne.

Die Essig-, Sauerklee-, Weinstein- und Hydrocyansäure bilden mit dem Strychnin neutrale, sehr lösliche und mehr oder weniger einer regelmäßigen Krystallisation fähige Salze. Dieselben Salze krystallisiren leichter, wenn sie Säure im Ueberschuß enthalten. Das neutrale Acetat ist sehr löslich und krystallisirt schwer.

Die essigsauren, weinsteinsauren und sauerkleesauren Alkalien veranlassen keinen Niederschlag in den durch die Mineralsäuren gebildeten Strychninsalzen.

Brucin.

Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XII, 118. — Pelletier u. Dumas, a. a. O. XXIV, 176. — Coriol, Journ. de Pharmac. XI, 495. — Liebig, Pogg. Ann. XXI, 22 und 487.

3339. Das Brucin ist 1819 von Pelletier und Caventou in der unächten Angustura, d. i. der Rinde von Strychnos Nux vomica, entdeckt worden. Es existirt gleichfalls in der Brechnuß selbst und in der St. Ignatiusbohne; es begleitet gewöhnlich das Strychnin in diesen verschiedenen Körpern und findet sich darin in veränderlichen Verhältnissen zu demselben. Da unter den untersuchten Produkten die falsche Angustura am reichsten an Brucin ist, und kein Strychnin enthält, so wollen wir hier das Verfahren angeben, welches zu seiner Gewinnung aus derselben vorgeschrieben wird. Indem wir von der Bereitung des Strychnins mittels der Brechnuß und der St. Ignatiusbohne sprachen, haben wir bereits auseinandergesetzt, wie man das Brucin aus beiden erhält. Man bekommt immer aus diesen letztern Producten, je nach dem Verfahren, welches man anwendet, entweder ein Gemenge von Strychnin und Brucin oder ein Gemenge von Salzen, die durch diese beiden Basen gebildet werden. Ich werde in einige nähere Auseinandersetzungen über die Gewinnung des Brucins, welches sie enthalten, eingehen.

Um das Brucin aus der falschen Angustura, die man hiezu vorzugsweise anwendet, zu erhalten, machen Pelletier und Caventou von folgendem Verfahren Gebrauch. Ein Kilogramm gröblich gepulverter falscher Angusturarinde wird anfangs der Einwirkung des Schwefeläthers unterworfen, um ihr den größten Theil der in ihr enthaltenen fettigen Materien zu entziehen, sodann jener des starken Alkohols. Die verschiedenen weingeistigen Tinkturen werden im Wasserbade abgedampft, um den Alkohol zu verjagen. Der Rückstand wird in destillirtem Wasser aufgelöst und mit basisch-essig-

saurem Blei behandelt, welches die färbende Materie fällt. Man scheidet den Ueberschuß von Blei durch Schwefelwasserstoff aus.

Das Brucin wird hierauf mittels Magnesia in Freiheit gesetzt, aber da es im Wasser etwas löslich ist, so muß man die Flüssigkeit abdampfen, worauf eine körnige, alkalinische und sehr gefärbte Materie zurückbleibt.

Die Reinigung des Brucins gründet sich auf die Eigenschaft, welche es besitzt, mit der Sauerkleesäure ein Salz zu liefern, welches in der Kälte in absolutem Alkohol wo nicht unlöslich, so doch sehr wenig löslich ist. Man sättigt also den vorigen Rückstand mit Sauerkleesäure und wäscht das unreine Brucinoxalat mit Alkohol, der bis zu 0° erkältet worden, aus. Dieser löst die färbenden Materien auf und läßt vollkommen weißes Oxalat zurück, welches man sodann mit Kalk oder Magnesia zersetzt. Das Brucin wird auf diese Weise frei. Man löst es wieder in siedendem Alkohol auf und erhält es krystallisirt und rein durch langsames Abdampfen desselben.

Nach Thenard kann man mit Vortheil das Brucin aus der falschen Angusturarinde erhalten, indem man diese Rinde mit Wasser behandelt und den wässerigen Absüden unmittelbar Sauerkleesäure zusetzt. Man verdampft die Flüssigkeit bis zur Extraktconsistenz und wäscht den Rückstand mit Alkohol von 0 Temp. aus. Dieser löst die ganze Materie auf, ausgenommen das sauerkleesaure Brucin. Man erhitzt sodann dieses Salz mit Wasser und Kalk, um es zu zersetzen; das Brucin löst man wieder in Alkohol und erhält es durch langsames Abdampfen in Form von Krystallen.

Man kann diesen Methoden eine von jenen substituiren, welche man Behufs der Gewinnung des Strychnins vorgeschlagen hat, indem man jederzeit auf die Löslichkeit des Brucins Rücksicht nimmt. Man muß folglich z. B. das Brucin in den wässerigen oder weingeistigen Flüssigkeiten aufsuchen, welche zum Auswaschen des durch Kalk oder Magnesia gebildeten Niederschlags bei der Behandlung der Brechnuß gedient haben, wenn man dasselbe aus letzterer Substanz, die reicher daran ist, als an Strychnin, gewinnen will.

Um das Brucin zu reinigen, welches in den vom Auswaschen des Strychnins mit Alkohol herrührenden Flüssigkeiten enthalten ist, bringt man dieselben, nach Coriol, zur Syrupsconsistenz und fügt in der Kälte Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt worden, hinzu, so daß der Sättigungspunkt ein wenig überschritten wird; nach Verlauf von zwei oder drei Tagen ist die Materie zu einer salzigen Masse geworden; oft schwimmt eine sehr gefärbte und sehr klebrige Masse oben auf; die Krystalle werden alsdann in Leinwand stark ausgepreßt und mit ein wenig kaltem Wasser ausgewaschen; indem man sie nun in siedendem Wasser wieder auflöst und mit Thierkohle behandelt, erhält man das Brucinsulfat sehr weiß. Hieraus kann man dann das Brucin durch Ammoniak scheiden.

3340. Das regelmäßig krystallisirte Brucin erscheint in Gestalt schiefer vierseitiger Prismen, die bisweilen eine Länge von einigen Linien haben. Durch eine rasche Krystallisation, wie die, welche man durch Abkühlung einer bei der Temperatur des siedenden Wassers gesättigten wässerigen Auflösung herbeiführt, erhält man blättrige Massen von glänzendweißer Farbe, die das Ansehen der Borsäure haben. Die Krystallisation in schwammähnlichen Massen wird insbesondere durch die weingeistigen Lösungen hervorgebracht. Die durch rasche Krystallisation erhaltenen Massen sind sehr leicht und voluminös. Sie enthalten viel eingemengtes Wasser, welches man durch Druck heraustreiben kann; alsdann vermindert sich das Volumen dieser Massen beträchtlich.

Das Brucin verlangt ungefähr 500 Theile siedenden Wassers und 850 Theile kalten Wassers, um sich zu lösen: diese, obgleich geringe, Löslichkeit ist jedoch weit beträchtlicher, als jene des Strychnins. Die Gegenwart der färbenden Materie, die das unreine Brucin begleitet, vermehrt seine Löslichkeit bedeutend; daher kommt die Schwierigkeit, es durch Auswaschen zu reinigen.

Das Brucin hat einen sehr bittern Geschmack; aber diese Bitterkeit ist weniger rein, als jene des Strychnins; sie ist mehr herb, mehr scharf und sehr nachhaltig. In Gaben von einigen Grammen ist es ein Gift und wirkt auf den thieri-

schen Organismus nach Art des Strychnins, aber mit bedeutend geringerer Energie.

Der Luft ausgesetzt, verändert es sich nicht. Erhitzt schmilzt es, ohne sich zu zersetzen, und beim Erkalten wird es zu einer Masse, welche das Ansehen des Wachses hat. Sein Schmelzpunkt liegt etwas über dem Siedepunkte des Wassers. Es verliert alsdann beinahe 17 Procente seines Gewichtes Wasser und stellt in diesem Zustande das wasserfreie Brucin dar. Gepulvert und mit Wasser gemengt nimmt es, nach Verlauf von einigen Tagen, sein Wasser wieder an.

Das wasserfreie Brucin ist nach Liebig's Analyse zusammengesetzt aus

64 At. Kohlenstoff . .	2446,00	70,96
36 At. Wasserstoff . .	224,63	6,50
2 At. Stickstoff . .	177,03	5,14
6 At. Sauerstoff . .	600,00	17,40
	3447,66	100,00

Das krystallisirte Brucin stellt ein völlig bestimmtes Hydrat dar, welches enthält

1 At. Brucin . . .	3447,66	83,7
12 At. Wasser . . .	675,00	16,4
	4122,66	100,0

Das Brucin ist sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Schwefeläther und den fetten Oelen und wenig löslich in den ätherischen Oelen.

Einer der unterscheidenden Charactere dieses Stoffes besteht darin, daß er in Berührung mit Salpetersäure unmittelbar eine sehr schöne rothe Farbe annimmt. Diese Farbe verwandelt sich, wenn man Zinnprotochlorür hinzusetzt, in ein schönes Violett. Letztere Eigenschaft dient, das Brucin vom Morphin zu unterscheiden. Wenn man eine weingeistige Lösung von Brucin mit einem Tropfen Brom vermengt, so wird sie violett. Keine andere organische Base hat diese Eigenschaft.

3341. Die Brucinsalze krystallisiren mehrentheils; ihr Geschmack ist bitter; sie werden nicht nur durch die Alkalien, sondern auch durch das Morphin und das Strychnin zersetzt, welche das Brucin daraus fällen.

Schwefelsaures Brucin. Das neutrale schwefelsaure Brucin kryſtalliſirt in langen und dünnen Nadeln; es nähert ſich der Form nach dem ſchwefelſauren Morphin. Das ſchwefelſaure Brucin iſt ſehr löslich in Waſſer und etwas in Alkohol. Sein Geſchmack iſt ſehr bitter. Durch die Alkalien wird es zerſetzt. Ebenſo wird es zerſetzt vom Morphin und vom Strychnin, die ſich leicht darin auflöſen, indem ſie ſich ſeiner Säure bemächtigen.

Dieſes Salz enthält

1 At. Brucin	3447,66	78,3
1 At. Schwefelſäure .	501,16	11,5
8 At. Waſſer	450,00	10,2
	4398,82	100,0

Es verliert, nach Liebig, vier Atome Waſſer durchs Verwittern und enthält alsdann:

1 At. Brucin . . .	3447,66	82,6
1 At. Schwefelſäure .	501,16	12,1
4 At. Waſſer	225,00	5,3
	4173,82	100,0

Salzſaures Brucin. Dieſes Salz iſt neutral und wird ſehr leicht in vierſeitigen, mit einer wenig geneigten Fläche abgeſtumpften Prismen kryſtalliſirt erhalten. Es bildet weniger dünne Nadeln, als die des ſalzſauren Strychnins. Es iſt unveränderlich an der Luft; bis zu dem Punkt erhitzt, wo die vegetabiliſche Materie anfängt, ſich zu verändern, zerſetzt es ſich und läßt ſeine Säure entweichen.

Es iſt gebildet aus

1 At. Brucin . . .	3447,66	88,3
1 At. Säure	455,14	11,7
	3902,80	100.0

Phosphorſaures Brucin. Die Phosphorſäure vereinigt ſich mit dem Brucin und bildet im aufgelöſten Zuſtande ein neutrales Salz; aber dieſes Salz kann nur bei einem Ueberſchuſſe von Säure kryſtalliſiren. In dieſem letzteren Zuſtande bildet es Kryſtalle von ſehr anſehnlichem Volumen. Es ſind rectanguläre Tafeln mit ſchief abgeſtumpften Kanten. Es iſt ſehr löslich in Waſſer. Der trocknen

Luft ausgesetzt, verwittert es leicht. In kaltem absolutem Alkohol ist es wenig löslich.

Salpetersaures Brucin. Dieses Salz kann nur mittels schwacher Salpetersäure erhalten werden. Die concentrirte Säure wirkt auf die Elemente des Brucins und färbt sich schön roth, wie wir schon gesehen haben. Das basische Nitrat krystallisirt nicht, sondern wird beim Abdampfen zu einer dem Gummi gleichenden Masse. Das neutrale Nitrat krystallisirt dagegen sehr gut und giebt vierseitige Prismen mit diëdrischer Endigung. Dieses Salz, der Wärme ausgesetzt, wird roth, schwarz und entzündet sich.

Jodsaures Brucin. Das Brucin vereinigt sich mit der Jodsäure, aber man erhält keine bestimmten Krystalle. Die Flüssigkeit färbt sich roth. Die Salpetersäure färbt das jodsaure Brucin lebhaft roth.

Chlorsaures Brucin. Die verdünnte Chlorsäure, mit Brucin erhitzt, färbt sich roth. Die Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten in durchscheinenden Rhomboëdern von vollkommener Regelmäßigkeit; diese Krystalle sind etwas röthlich: man erhält sie farblos durch eine zweite Krystallisation.

Das chlorsaure Brucin zersetzt sich schnell durch die Hitze.

Das essigsaure Brucin ist ausnehmend löslich, und hat nicht krystallisirt erhalten werden können.

Das sauerkleesaure Brucin dagegen krystallisirt in langen Nadeln, vorzüglich wenn es überschüssige Säure enthält; es ist sehr wenig löslich in absolutem Alkohol.

Morphin.

Derosne, Ann. de Chim. XLV, 257. — Sertürner, Trommsdorff's Journal d. Pharm. XIV, 47. — Seguin, Ann. de Chim. XCII, 225. — Sertürner, Gilbert's Ann. LV, 56. — Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. V, 275. — Thomson, Ann. of philosophy. Juni, 1822. — Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XII, 122. — Tilloy, Journ. de Pharm. XIII, 31. — Henry d. j. u. Plisson, a. a. O. XIV, 241. — Wittstock, Pharmacopoea Borussica, edit. IV. — Pelletier

u. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV, 163. — Liebig, Pogg. Annal. XXI, 16. — Robiquet, Annal. de Chim. et de Phys. LI, 232.

3342. Die ersten Notizen über die Existenz des Morphins verdankt man Derosne, der, nachdem er diesen Stoff ausgezogen und gereinigt hatte, ihm einen beständigen alkalinischen Charakter zuerkannte. Er sah jedoch keine neue Base darin und glaubte, daß seine Alkalinität von der zu seiner Bereitung angewendeten mineralischen Base herrühre. Die Entdeckung des Morphins als eines bestimmten, die Rolle einer Base spielenden Körpers ist 1803 gleichzeitig (?) in Frankreich durch Seguin und in Deutschland durch Sertürner gemacht worden. Die Chemiker schenkten ihm wenig Aufmerksamkeit bis 1816, zu welcher Zeit Sertürner eine zweite Arbeit über diesen Gegenstand bekannt machte. Er hatte eine vollständige Untersuchung desselben vorgenommen, und bemerkt, daß es alkalinische Eigenschaften besitze, sich folglich mit den Säuren vereinigen, sie sättigen und wahre Salze geben könne, nach Art und Weise der mineralischen Basen. Er gab ihm damals den Namen Morphium, welcher später in Morphin umgeändert wurde. Dieser Stoff, dessen Einwirkung auf ihn selbst er ausmittelte, brachte nach ihm in einem sehr hohen Grade alle Wirkungen des Opiums hervor; eine Eigenschaft, welche sich nicht ganz bestätigt hat.

Das Morphin ist die erste vegetabilische Substanz, in der man die Eigenschaften der Alkalien fand und diese Beobachtung macht Epoche in der Geschichte der organischen Chemie. Sie hat zum Leitfaden gedient bei der Untersuchung der wirkenden Principien, denen man die Wirksamkeit einer großen Anzahl von Vegetabilien zuschrieb.

Das Morphin wird immer aus dem Opium ausgezogen, welches selbst durch freiwillige Verdunstung des Milchsaftes gewonnen wird, der aus den frischen Kapseln des Mohnes (Papaver somniferum) nach gemachten Einschnitten ausfließt. Das Opium, das in großer Menge aus dem Orient zu uns kommt und wovon in der Medicin so starker Gebrauch gemacht wird, enthält außerdem mehrere andere Stoffe, wovon die einen mit alkalischen, die andern mit sauren Eigen-

schaften begabt und welche sämmtlich der Aufmerksamkeit der Chemiker werth sind.

Man hat in den neuesten Zeiten bemerkt, daß die Kapseln der einheimischen Mohnarten ebenfalls Morphin enthalten, und Tilloy hat ein Verfahren vorgeschlagen, um es aus ihnen mit Vortheil zu gewinnen. Die Erfahrung hat über den Nutzen, der aus dieser Bereitung hervorgehen könnte, nicht entschieden. Aber es ist gewiß, daß die Cultur des Mohns, wegen des Opiums, nicht nur im mittäglichen Europa, sondern in allen Theilen von Frankreich statt finden kann.

3343. Ich muß in einige Auseinandersetzungen über die Bereitung des Morphins eingehen und einige der zu diesem Behuf angewandten Methoden angeben.

a. Das Verfahren, mittels dessen Sertürner sich das Morphin verschaffte, besteht darin, daß man eine gewisse Menge getrockneten Opiums zu wiederholten Malen mit warmem Wasser digeriren läßt, die Flüssigkeiten abdampft, den Rückstand wieder in Wasser auflöst, und in die wässerige Extractsolution einen Ueberschuß von Ammoniak gießt. Es schlägt sich eine krystallisirte, körnige, schmutzigweiße Substanz nieder, die man mehrere Male mit kaltem Wasser auswäscht. Man löst diese Krystalle in schwacher Schwefelsäure auf, dann fällt man die Flüssigkeit mit Ammoniak. Endlich wäscht man den Niederschlag anfangs mit Ammoniakflüssigkeit, sodann mit Alkohol aus. Auf diese Weise löst man die färbende Materie und eine gewisse Quantität Magnesia auf. Nach diesen Operationen bleibt Morphin zurück, welches man reinigt, indem man es mehrmals in Alkohol auflöst und krystallisiren läßt. Das bei diesem Verfahren erhaltene Morphin enthält Mekonin, wovon jenes im Opium beständig begleitet ist; wir werden später sehen, wie man es von diesem Stoffe trennen kann. Außerdem enthält es viel Narkotin.

b. Robiquet, welchem man sehr interessante Untersuchungen über die verschiedenen Stoffe, welche das Opium enthält, verdankt, hat folgendes Verfahren vorgeschlagen.

Man läßt eine concentrirte Auflösung von Opium mit einer geringen Quantität gewöhnlicher Magnesia sieden; 10 Gran auf ein Pfund Opium sind hinreichend. Man unterhält das Aufsieden eine Viertelstunde lang: es bildet sich ein beträchtlicher graulicher Niederschlag, der aus freier Magnesia, aus basisch-mekonsaurer Magnesia, aus Morphin, aus Narkotin und aus färbender Materie besteht. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser und behandelt ihn mit schwachem Alkohol, womit man ihn maceriren läßt, ohne ihn sieden zu lassen; man erhält auf diese Art sehr wenig Morphin und viel färbende Materie. Man filtrirt von Neuem und wäscht den Bodensatz mit ein wenig kaltem Alkohol. Man erwärmt ihn sodann mit Alkohol bis zu einem lange unterhaltenen Aufkochen; man filtrirt die noch siedende Flüssigkeit und beim Erkalten setzt sich das schön krystallisirte und fast farblose Morphin ab. Man wiederholt dieselbe Operation drei bis viermal, und das Morphin, welches man bei jedem Filtriren erhält, wird immer farbloser.

c. Henry d. j. und Plisson haben ein Verfahren angegeben, wonach das reine Morphin bereitet werden kann, ohne daß man vom Alkohol Gebrauch macht. Es ist auf die durch sehr verdünnte Salzsäure leicht zu bewirkende Trennung des Morphins und des damit vereinigten Narkotins gegründet. Man nimmt 500 Gr. Opium, theilt es in kleine Stücke und infundirt es zu drei verschiedenen Malen jedesmal mit einem halben Litre Wasser von 30 oder 40° C., welches mit 20 Gr. Salzsäure angesäuert ist. Wenn der Rückstand ausgedrückt ist und die Flüssigkeiten vereinigt und filtrirt sind, fügt man Ammoniak oder Aetznatron in sehr geringem Ueberschusse bei. Man erhält einen gelblichen Bodensatz, welcher eine harzige Materie, Morphin und Narkotin nebst einem färbenden braunen Extractivstoff enthält.

Man behandelt diesen Bodensatz mehrmals mit durch Salzsäure sehr schwach gesäuertem Wasser, filtrirt und dampft die leicht gesäuerte Flüssigkeit ab, welche etwas gefärbtes Harz und eine große Menge salzsaures Morphin enthält. Man erhält braune Krystalle, welche man mittels Thierkohle und mit Hülfe mehrerer Krystallisationen in Wasser reinigt. Der

von der Salzsäure nicht aufgelöste Bodensatz enthält das Narkotin.

Wenn das salzsaure Morphin gereinigt ist, löst man es in einer sehr geringen Quantität gesäuerten Wassers und zersetzt es durch einen leichten Ueberschuß von Ammoniak. Das sich niederschlagende Morphin wird gewaschen und im Trockenofen getrocknet. — 400 Gr. Opium liefern bei diesem Verfahren 26 bis 27 Gr. reines Morphin.

d. Girardin räth: das Opium mit Hülfe des reinen Wassers zu erschöpfen. Nachdem er die Flüssigkeiten hinreichend concentrirt hat, fällt er sie mit Ammoniak in leichtem Ueberschuß. Der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, bis zur völligen Auflösung. Man filtrirt, zersetzt durch Ammoniak und trocknet den Bodensatz, welchen man mit Schwefeläther behandelt. Der Aether löst nur das Narkotin auf. Der Rückstand besteht in ganz reinem Morphin.

e. Nach Wittstock wendet man mit Erfolg nachstehendes Verfahren an, welches auf die Eigenschaft des Narkotins, von einer Auflösung von Kochsalz gefällt zu werden, gegründet ist. Man läßt sechs Stunden lange einen Theil gepulvertes Opium mit acht Theilen Wassers, dem man zwei Theile concentrirte Salzsäure beifügt, digeriren. Nach dem Erkalten des Gemenges decantirt man die dunkelbraune Flüssigkeit, und wiederholt dieselbe Operation noch zweimal. Man reinigt die Flüssigkeiten und löst darin vier Theile Kochsalz auf. Die milchicht gewordene Flüssigkeit klärt sich nach Verlauf von einigen Stunden und es bildet sich ein brauner käsiger Niederschlag. Man setzt zu der decantirten Flüssigkeit einen Ueberschuß von Ammoniak, erwärmt sie ein wenig und läßt sie vier und zwanzig Stunden lang ruhig stehen. Sodann wirft man den Niederschlag auf ein Filtrum, wäscht ihn mit einer geringen Menge Wassers und trocknet ihn. Sein Gewicht erreicht gewöhnlich den vierten Theil von jenem des Opiums. Man erschöpft ihn vollkommen mit Alkohol von 0,82, der den dritten Theil des Niederschlages unaufgelöst zurückläßt, welcher aus mekonsauren, äpfelsauren und phosphorsauren Salzen und aus färbender Materie zusammengesetzt ist. Man destillirt den Alkohol ab: es bleibt eine Quan-

tität kryſtalliſirtes und wenig gefärbtes Morphin, gleich dem achten oder neunten Theile des angewendeten Opiums, zurück.

Sie kann noch eine geringe Menge Narkotin enthalten, beſonders wenn man beim Beginne der Operationen das Opiumextract nicht vollſtändig mit Kochſalz geſättigt hat. Man löſt alſo das Morphin in verdünnter Salzſäure auf, filtrirt die Auflöſung und dampft ſie bis zu dem Grade ab, welcher nothwendig iſt, damit ſie kryſtalliſiren könne. Man erhält eine ſalzige, federichte Maſſe, die man zwiſchen grauem Papier ſtark preßt. Das Narkotin, deſſen Verbindung mit der Salzſäure ſchwer kryſtalliſirt, läuft mit der Mutterlauge ab. Indem man das ſalzſaure Morphin zum zweiten Male kryſtalliſiren läßt, erhält man ein Salz von ſilberweißer Farbe, woraus man das reine Morphin abſcheidet, indem man es durch Ammoniak zerſetzt.

f. Hottot räth: die zur Fällung des Morphins nothwendige Quantität Ammoniak in zwei Hälften zu theilen. Man beginnt damit, das Opium durch wiederholtes Auswaſchen mit kaltem Waſſer zu erſchöpfen, ſodann reducirt man dieſes Waſſer durch ein mäßiges Abdampfen auf ungefähr drei Viertheile. Man fügt eine erſte Doſis Ammoniak hinzu, blos um den Überſchuß von Säure im Opium zu ſättigen; es bildet ſich ein flockiger, nicht merklich morphinhaltiger Bodenſatz, welchen man durch Filtriren abſcheidet. Man erhitzt die filtrirte Löſung, ſodann vollendet man die Fällung durch einen neuen Zuſatz von Ammoniak, wovon man einen leichten Überſchuß hinzufügt. Indem die Flüſſigkeit erkaltet, ſetzt ſie körnige Kryſtalle, beſtehend aus Morphin und einer wenig färbenden Materie ab. Man behandelt dieſen Bodenſatz auf die gewöhnliche Weiſe, um das Morphin von der färbenden Materie und dem Narkotin zu befreien.

g. Blondeau hat ein Verfahren vorgeſchlagen, welches darin beſteht, das Opium einer Art weingeiſtiger Gährung zu unterwerfen, indem man es mit Honigwaſſer verdünnt, welchem man ſodann ein wenig Hefe beifügt; man ſtellt das Gemenge in eine hinreichend erwärmte Trockenſtube. Wenn die Gährung begonnen hat, filtrirt man die Flüſſigkeit, fällt ſie mit Ammoniak und behandelt den Bodenſatz aufs Neue

mit ſchwacher Salzſäure. Man filtrirt abermals, dampft ab und läßt das ſalzſaure Morphin kryſtalliſiren. Man ſammelt es wieder auf dichte Leinwand und bringt es unter die Preſſe, um die Mutterlauge zu entfernen. Man löſt das Salz in einer ſehr geringen Menge kalten Waſſers auf und bringt es zum zweitenmal unter die Preſſe. Wenn es weiß iſt, löſt man es von Neuem in Waſſer und fällt das Morphin mittels Ammoniak.

h. Endlich hat Tilloy, Apotheker in Dijon, ein Verfahren angegeben, mittels deſſen man mit Vortheil das Morphin gewinnen kann, welches in den Kapſeln der einheimiſchen Mohnarten enthalten iſt. Man bereitet einen wäſſerigen Auszug aus dieſen Kapſeln, ſodann behandelt man dieſen Auszug mit Alkohol, welcher nur einen Theil davon aufnimmt. Man filtrirt die Flüſſigkeit, und deſtillirt den Alkohol wieder ab. Den Rückſtand aus der Blaſe verdampft man bis zur Conſiſtenz der Melaſſe und behandelt ihn aufs Neue mit Alkohol. Man deſtillirt von Neuem, um den Alkohol zu entfernen, und der getrocknete Rückſtand wird abermals mit Waſſer behandelt. Man filtrirt, um die harzichte Materie abzuſcheiden, welche das Waſſer fällt. Die erhaltene Flüſſigkeit enthält viel freie Eſſigſäure; man ſättigt ſie mit kohlenſaurer Magneſia, und wenn kein Aufbrauſen mehr erfolgt, ſo ſetzt man reine Magneſia hinzu; es wird Ammoniak frei und das Morphin fällt nieder. Nach Verfluß von vierundzwanzig Stunden filtrirt man, wäſcht den Niederſchlag und behandelt ihn auf die gewöhnliche Weiſe mit Alkohol.

i. Robertſon hat zuerſt ein Verfahren eingeſchlagen, welches allen vorigen vorzuziehen iſt und woran Gregory und Robiquet einige geringe Abänderungen angebracht haben.

Man läßt das Opium in Waſſer, deſſen Temperatur 38° C. nicht überſchreiten darf, maceriren. Man wiederholt die Macerationen bis zur vollſtändigen Erſchöpfung und verdampft die in ein Becken von verzinntem Eiſen zuſammengegoſſenen Flüſſigkeiten, indem man etwas gepulverten Marmor hinzuſetzt, um die freien Säuren zu ſättigen. Wenn ſie die Syrupsconſiſtenz erreicht haben, fügt man Chlorcalcium hinzu, das von Eiſenchlorür frei iſt, damit die Färbung vermieden werde, welche die Mekonſäure zu veranlaſſen nicht er-

mangeln würde. Wenn Calciumchlorür im Ueberschuß hinzugesetzt worden ist, gießt man die Flüssigkeit in ein weites Gefäß und verdünnt sie mit Wasser. Es schlagen sich harzichte Flocken, mekonsaurer Kalk und färbende Materie nieder. Letztere scheidet sich nur insofern gut ab, als man die Flüssigkeit gehörig concentrirt hat und nicht zu viel Wasser hinzufügt.

Wenn die Flocken abgesetzt sind, so verdampft man die klare Flüssigkeit im Sandbade. Es bildet sich darin ein neuer Bodensatz, weshalb man sie vor dem Krystallisiren noch decantiren muß.

Beim Erkalten werden die Flüssigkeiten, die man ohne Unterlaß umrühren muß, zur zusammenhängenden krystallinischen Masse, welche man stark auspreßt, um eine schwarze Mutterlauge davon zu trennen.

Man löst diese Krystalle, welche aus salzsaurem Morphin und salzsaurem Codein gebildet sind, in kaltem Wasser und filtrirt die Flüssigkeit, fügt dann etwas Chlorcalcium hinzu und beginnt die bereits angegebene Behandlung von Neuem. Den neuerdings bis zum Krystallisationspunkte concentrirten Flüssigkeiten setzt man etwas Salzsäure zu, welche die Krystallisation erleichtert und die färbende Materie löslicher macht.

Nach abermaliger Krystallisation löst man die Krystalle in kaltem Wasser auf, sättigt die Flüssigkeit in der Kälte mit Kreide und fügt Thierkohle hinzu. Man gießt sodann heißes Wasser in die Flüssigkeit und erhält sie während vier und zwanzig Stunden bei ungefähr 90° C.; hierauf filtrirt und concentrirt man. Indem man der concentrirten Flüssigkeit etwas weniges Salzsäure zusetzt, entfärbt sie sich gänzlich und krystallisirt rasch. Die abgetropften Krystalle sind weiß und neutral.

Man preßt sie in Massen von zweihundert Grammen in einem Stück Baumwollenzeug und bringt die Kuchen in die Trockenstube, welche höchstens bis zu 40° geheizt seyn darf. Wenn die Kuchen trocken sind, so nimmt man den Zeug weg und kratzt die Oberfläche der Brode ab, die etwas gefärbt ist.

Auf diese Weise erhält man ein Gemenge von salzsaurem Morphin und salzsaurem Codein, welches bei den Engländern in der Medizin angewendet wird.

Diese Stoffe bilden sich offenbar durch doppelte Zersetzung, indem der Kalk sich mit den Säuren des Opiums vereinigt, während die Salzsäure sich mit den Basen verbindet, welche es enthält.

Die schwarzen Mutterlaugen von den beiden ersten Krystallisationen scheinen frei von Morphin zu seyn. Aber bei den folgenden Krystallisationen enthalten sie welches und müssen bei einer neuen Behandlung benutzt werden.

3345. Um das Morphin zu reinigen, sowie man es durch eine der angegebenen Methoden erhält, wenn man dabei das Narkotin nicht besonders berücksichtigt hat, das von jenem bei seiner Fällung durch die Alkalien immer mitgenommen wird, kann man eines von folgenden Mitteln anwenden:

Man löst das Gemenge in verdünnter Salzsäure auf, verdampft die Auflösung, welche man krystallisiren läßt, und preßt die Krystalle, welche ausschließlich aus salzsaurem Morphin bestehen, stark aus. Die unkrystallisirbare Mutterlauge enthält das Narkotin. Oder besser, man sättigt die Auflösung in Salzsäure mit Kochsalz: die Flüssigkeit wird milchicht und das Narkotin scheidet sich nach Verlauf von einigen Tagen in krystallinischen Zusammenhäufungen aus. Man fällt alsdann das Morphin durch Ammoniak. Man kann ferner eine schwache Lauge von Aetzkali in die verdünnte Lösung des salzsauren Morphins gießen. Das Morphin löst sich augenblicklich selbst in einem leichten Ueberschusse von Kali auf, während das Narkotin sich in Form eines käsigen Niederschlages ausscheidet. Es ist angemessen, die Flüssigkeit unmittelbar zu filtriren, um diesen Niederschlag abzuscheiden.

Der Schwefeläther wird auch mit Erfolg zur Trennung dieser beiden Basen angewendet, denn er löst das Narkotin gut und das Morphin fast gar nicht auf. *)

*) Das Opium wird bereits im Großen auf Morphin verarbeitet, und es ist nicht unwichtig, dasselbe zuvor auf seinen Morphin-Gehalt zu prüfen, wozu uns Merk und Couërbe gleich gute Vorschriften gegeben haben:

Merk läßt hiezu etwa 1/2 Unze zerschnittenes Opium mit 8 Unzen gewöhnlichem Branntwein auskochen, filtriren und den Rückstand noch einmal mit 4 Unzen Branntwein auskochen, sämmtliche filtrirte Auszüge, denen man zwei Drachmen kohlensaures Natron zugesetzt hat, zur Trockne verr-

3346. Das reine Morphin, wie man es aus seiner weingeistigen Auflösung erhält, erscheint in Gestalt kleiner, glänzender und farbloser Krystalle. Durch Ammoniak gefällt stellt es sich in Form von käsigen Flocken dar, welche, indem sie sich vereinigen, krystallinisch werden.

Diese Krystalle bilden ein Morphinhydrat. Durch die Einwirkung einer gelinden Wärme verlieren sie ihre Durchsichtigkeit und ihr Krystallisationswasser. Bei stärkerer Hitze schmilzt das Morphin ohne sich zu zersetzen und bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche dem geschmolzenen Schwefel gleicht:

---

dunsten, die braune Masse mit kaltem Wasser aufweichen, in einem schmalen Cylinderglas dekantiren, den Rückstand nochmals mit etwas Wasser waschen, dann mit 1 Unze kaltem Weingeist von 0,85 spec. Gew. eine Stunde in Berührung lassen, alles auf ein Filter bringen, noch mit Weingeist waschen, den Niederschlag trocknen, in einem Gemische von einer 1/2 Unze destillirtem Essig und ebenso viel Wasser auflösen, durch das nämliche Filter filtriren und nochmals mit 1/2 Unze von derselben sauren Mischung nachwaschen, dann das Filtrat in einem Cylinderglas mit Ammoniak in geringem Ueberschuß versetzen und hiebey die Wände des Gefäßes mit einem Glasstab stark reiben, wo Morphin niederfällt, das man nach 12 Stunden sammelt, trocknet und wiegt. Auf diese Art muß man von gutem Opium 30 bis 40 Gran reines Morphin erhalten.

Couërbe's Methode beruht auf der Auflöslichkeit des Morphins in Kalkwasser und seiner Fällung daraus durch Säuren. Zu diesem Behufe läßt man einen Opium-Aufguß von einer bestimmten (1/2 Unze ungefähr) Menge Opiums einige Augenblicke mit gelöschtem Kalk im Ueberschusse kochen und filtrirt. Fügt man alsdann Salzsäure hinzu, doch mit der Vorsicht, keinen Ueberschuß davon anzuwenden, so schlägt sich das Morphin in seidenglänzenden Krystallen nieder. Diese Prüfung ist ebenso sicher und zugleich einfacher, als die vorige, nur erhält man dabei das Morphin etwas gefärbt.

Der Gehalt der verschiedenen Opiumsorten des Handels an reinem Morphin ist nach Merck (Annal. d. Pharm. B. 18, S. 79) folgender.

Opium von Constantinopel	15 p. C.	Morphin.
„ „ Smyrna, beste Sorte	13—13,5	„
zweite „	11—12	„
dritte „	7	„
vierte „	6—7	„
fünfte „	3—4	„
Aegyptisches Opium (Opium thebaicum) in 4 verschiedenen Sorten	6—7	„
Indisches Opium	10	„
Persisches Opium	1	„

D. Uebers.

durchs Erkalten wird es wieder weiß und kryſtalliniſch. An freier Luft erhitzt, brennt es wie Harz und läßt einen Rückſtand von blaſiger Kohle zurück.

Das Morphin, wiewohl unlöslich in kaltem Waſſer, beſitzt einen ſehr deutlichen bittern Geſchmack; ſiedendes Waſſer löſt davon etwas mehr als ein Hundertſtel ſeines Gewichtes; der Theil, welcher ſich löſt, kryſtalliſirt beim Erkalten der Flüſſigkeit. Die Löſung beſitzt an den Reactionspapieren bemerkliche, alkaliſche Eigenſchaften. Das Morphin löſt ſich in 40 Theilen waſſerfreiem kaltem und in 30 Theilen ſiedendem Alkohol. Es iſt faſt unlöslich in Aether, und auf dieſe Eigenſchaft gründet ſich ein Verfahren, das Narkotin von ihm zu trennen, welches jene Flüſſigkeit im Gegentheil leicht aufnimmt. Es ſcheint nach Wittſtock, daß es ſich in Kali und Natrum auflöſt, wodurch es ſich erklärt, warum es gut iſt, den Gebrauch dieſer Alkalien bei ſeiner Bereitung zu vermeiden. Das Aetzammoniak löſt es ebenfalls in geringer Menge auf: man muß alſo zu ſeiner Fällung keinen allzu großen Ueberſchuß von dieſem Alkali anwenden.

Das waſſerfreie Morphin iſt zuſammengeſetzt aus:

68 At. Kohlenſtoff	2598,85	72,20
36 At. Waſſerſtoff	224,63	6,24
2 At. Stickſtoff	177,03	4,92
6 At. Sauerſtoff	600,00	16,66
	3600,32	100,00

Das kryſtalliſirte Morphin enthält außerdem vier Atome Kryſtalliſationswaſſer, nämlich:

1 At. Morphin	3600,32	94,2
4 At. Waſſer	225,00	5,8
	3825,32	100,0

Die Wirkung des Morphins und jene des eſſigſauren Morphins auf den thieriſchen Organismus ſind von verſchiedenen Beobachtern, aber mit etwas abweichenden Ergebniſſen unterſucht worden. Es ſcheint gewiß zu ſeyn, daß die an Hunden gemachten Verſuche keine auf den Menſchen anwendbaren Reſultate liefern können, indem dieſe Thiere Doſen dieſes Giftes vertragen, denen der Menſch unfehlbar unterliegen würde.

Indem man die mit dem Opium gemachten und die mit dem Morphin oder den Morphinsalzen unternommenen Versuche mit einander vergleicht, wird es klar, daß diese Base für sich allein nicht alle Eigenschaften des Opiums zeigt.

Man giebt mehrere Mittel an, um das freie oder in salziger Verbindung vorhandene Morphin zu erkennen; die Salpetersäure giebt mit diesem Stoff eine orangerothe Farbe, die in der Folge in Gelb übergeht; aber diese Erscheinung wird auch durch das Brucin und seine Salze hervorgebracht, so daß man sich auf dieses Kennzeichen nicht verlassen darf.

Die Jodsäure ist, nach Serullas, ein vorzügliches Reagens, um das Morphin zu erkennen, sey es frei oder als Salz oder gemengt mit den andern vegetabilischen Alkalien vorhanden. Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur gelöste Jodsäure mit einem einzigen Gran Morphin oder essigsaurem Morphin in Berührung bringt, so färbt sich die Flüssigkeit braunroth und verbreitet den eigenthümlichen Jodgeruch. Eine sehr geringe Menge von Morphin, ein Hundertstel eines Grans z. B. reicht hin, um eine merkliche Wirkung hervorzubringen; aber man muß alsdann Amylum anwenden, um die Gegenwart des in Freiheit gesetzten Jods zu entdecken. Das Laudanum und die Opiumpräparate bringen die nämliche Wirkung hervor. *)

Wenn man das Morphin oder eines seiner neutralen Salze mit einer Lösung von neutralem Eisenperchlorür mischt, so erhält man, wie Robinet beobachtete, eine blaue Farbe; diese verschwindet, wenn man einen Überschuß von Säure zu-

---

*) Serullas hat die Produkte dieser Zersetzung untersucht. Das mit Wasser verdünnte Gemenge von Jodsäure und Morphin verliert nach und nach sein Jod an der Luft. Es bleibt ein gelber Bodensatz zurück, und die abgedampfte Flüssigkeit liefert einen körnigen und krystallinischen Rückstand von der nämlichen Farbe. Diese Materie färbt das Wasser rosenfarbig, wiewohl sie wenig löslich ist. Sie schmilzt auf Kohlen, und detonirt in einer erhitzten Röhre, mit Erzeugung von Joddämpfen und Absatz von Kohle. Ihre Auflösung giebt Jod auf Zusatz von Schwefelsäure; das Kali stellt die Rosenfarbe wieder her. Concentrirte Schwefelsäure, auf die feste Materie gegossen, setzt das Jod in Freiheit. Es ist wahrscheinlich, daß dieses gelbe Produkt mehrere Substanzen enthält; aber es muß oxygenirtes oder entwasserstofftes Morphin enthalten, und es wäre sehr interessant, dieses daraus darzustellen.

setzt. Nach Pelletier rührt diese Farbe von einer Zusammensetzung her, welche aus der Oxydation eines Theils des Morphins und der Verbindung des neuen Productes mit dem gebildeten Eisenprotoxyd hervorgeht. Diese Verbindung nimmt nur unter dem Einflusse einer gewissen Menge Wassers die blaue Farbe an. Ein Übermaß von Wasser läßt die Färbung in Rosa übergehn.

3346. Die Morphinsalze werden erhalten, indem man das Morphin mit verdünnten Säuren behandelt; sie sind ohne Farbe und krystallisiren fast alle. Ihr Geschmack ist bitter und unangenehm; sie liefern Morphinniederschläge durch Zusatz von kohlensauren Alkalien und von Ammoniak. Man muß keinen Überschuß von dieser Base anwenden, wenn die Auflösungen sehr verdünnt sind; außerdem wird das Morphin aufgelöst und erscheint erst dann wieder, wenn man das Ammoniak durch Aufkochen aus der Flüssigkeit vertreibt. Tannin und Galläpfelaufguß fällen sie alle weiß. Der Niederschlag wird von Essigsäure aufgelöst.

Schwefelsaures Morphin. Das schwefelsaure Morphin krystallisirt in Nadeln: es ist löslich in ungefähr zwei Theilen Wasser. Nach Liebig enthält es:

1 At. Morphin	3600,32	75,38
1 At. Schwefelsäure	501,16	10,49
4 At. Hydratwasser	224,95	4,71
8 At. Krystallisationswasser	449,91	9,42
	4776,34	100,00

Es verliert bei 120° diese acht Atome Krystallisationswasser, behält aber das Hydratwasser.

Man erhält ein Doppelsulfat von Morphin, indem man dem neutralen Sulfat eine angemessene Menge Säure zusetzt und den Überschuß davon mittels Aether entfernt, welcher das Doppelsulfat nicht auflöst.

Salpetersaures Morphin. Um es zu erhalten, muß man das Morphin mit sehr verdünnter Salpetersäure behandeln: es krystallisirt beim Abdampfen in sternförmigen Gruppen und löst sich in dem anderthalbfachen Gewichte Wassers auf.

Essigsaures Morphin. Dieses Salz kryſtalliſirt ſchwer. Es giebt beim freiwilligen Verdunſten Nadeln, welche ſich in Büſchel vereinigen. Während der Verdunſtung verliert es einen Theil ſeiner Säure. Es ſcheint, daß es dieſelbe von freien Stücken verlieren kann, ſelbſt wenn es kryſtalliſirt iſt. Seine Wirkung auf den thieriſchen Organismus iſt folglich nothwendigerweiſe verſchieden, je nach ſeinem veränderten Zuſtande, wegen des großen Unterſchiedes der Löslichkeit, welcher zwiſchen dem eſſigſauren Salze ſtattfindet, das ſich leicht im Waſſer löſt und zwiſchen dem Morphin, welches in dieſer Flüſſigkeit beinahe unlöslich iſt. Jedoch wird dieſes Salz in der Medicin vorzugsweiſe vor allen andern angewendet. *)

Salzſaures Morphin. Es kryſtalliſirt in Nadeln oder in federartigen Kryſtallen. Es erfordert ſein 16 bis 20 faches Gewicht Waſſer, um ſich aufzulöſen, und wenn man dieſes verdampft, ſo geſteht die ganze Maſſe beim Erkalten. Man bereitet es, indem man die flüſſige Salzſäure mit Morphin ſättigt.

Noch erhält man es, indem man einen Strom von trocknem Salzſäuregas auf getrocknetes Morphin leitet. Auf dieſe Art bereitet, enthält es:

1 At. Morphin	3600,32	88,7
1 At. Salzſäure	455,14	11,3
	4055,46	100,0

*) Eben deßwegen iſt es aber auch nöthig, eine beſtimmte Vorſchrift zu ſeiner Bereitung zu geben. Hr. Kukla, Fabrikant chem. Produkte in Wien, ſtellt es folgendermaſſen dar (Baumg. Zeitſchr. f. Phyſ. etc. B. 4): Reines Morphin wird zerrieben, mit Eſſigſäure von 1,067 ſp. Gew. zu ſteifem Brey angerührt, in warmer Luft auf einer flachen Schale getrocknet, dann zerrieben und im Falle einer unvollkommenen Sättigung bei überſchüſſigem Morphin mit wenig Eſſigſäure dieſes Verfahren nochmals wiederholt, wodurch man ein blendend weißes Pulver erhält.

Will man dieſes Salz ſehr rein und ſchnell kryſtalliſirt haben, ſo erhitzt man reines Morphin mit ſeiner 5—6fachen Menge Alkohol von 0,84 ſp. Gew. in einem Glaskolben zum Sieden und ſetzt ſo viel concentrirte Eſſigſäure nach und nach zu, bis alles aufgelöſt iſt und die Flüſſigkeit wenig ſauer reagirt. Nach dem Erkalten wird die Flüſſigkeit filtrirt und mit dem 6fachen Vol. Aether übergoſſen. Nach Verlauf einiger Zeit entzieht der Aether der Löſung den Alkohol, nimmt zugleich die allenfalls überſchüſſige Eſſigſäure mit auf, während das eſſigſaure Morphin ſich in kleinen Kryſtallen am Boden des Glaſes abſetzt. D. Ueberſ.

Chlorsaures Morphin. Dieses Salz wird bereitet, indem man das Morphin mit Chlorsäure sättigt. Es krystallisirt in langen, sehr dünnen Prismen; die Hitze zersetzt es schnell, indem ein Rückstand übrig bleibt, welcher sich aufbläht und sich verkohlt. Die Salpetersäure färbt es gelb und nicht roth, wie dies mit den andern Morphinsalzen der Fall ist.

Das saure phosphorsaure Morphin krystallisirt in Würfeln; das mekonsaure ist nicht krystallisirt erhalten worden. Letzteres Salz würde jedoch eine aufmerksame Untersuchung verdienen, da es scheint, daß das Morphin in dieser Gestalt im Opium enthalten ist.

Die übrigen Salze sind nicht untersucht worden, und überhaupt sind die Kenntnisse, welche man über das Morphin und seine Verbindungen besitzt, weit davon entfernt, vollständig zu seyn.

Pelletier hat bekannt gemacht, daß im Opium ein Stoff enthalten sey, welchen er Paramorphin nennt. Wir wissen, daß er diesen neuen Stoff fortwährend als einen besondern betrachtet, und daß er sich vorgenommen hat, ihn bald näher kennen zu lernen *).

Codein.

Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. LI, 259.

3347. Das Codein ist 1832 von Robiquet entdeckt worden, bei Gelegenheit der Prüfung, welcher dieser geschickte Chemiker das neu von Robertson vorgeschlagene Verfahren zur Bereitung des Morphins unterwarf. Dieses Verfahren besteht darin, daß man, wie gewöhnlich, das Opium in Wasser maceriren läßt, die Auflösung zu gehöriger Consistenz bringt und sie mittels Chlorcalcium zersetzt: es bildet sich mekonsaurer Kalk, welcher sich niederschlägt, und salzsaures Morphin und Codein, die aufgelöst zurückbleiben.

Man engt die Flüssigkeit ein, um diese Salze zum Krystallisiren zu bringen, und wiederholt die Krystallisationen, um

*) Dieses ist in letzterer Zeit auch geschehen. S. die Zusätze zu diesem Kapitel. D. Uebers.

sie vollkommen weiß zu erhalten. Man zersetzt hierauf das salzsaure Morphin durch Ammoniak, um das Morphin für sich darzustellen. Robiquet extrahirt das Codein aus den Mutterlaugen, die nach der Fällung des Morphins zurückbleiben.

Um es abzuscheiden, concentrirt man diese Laugen und erhält dadurch eine krystallinische Masse, welche man unter die Presse bringt und mit siedendem Wasser behandelt. Es löst sich nur ein Theil und setzt sich beim Erkalten in kleinen, seidenartigen und warzenförmigen, vollkommen weißen Büscheln ab.

Man behandelt diese Krystalle mit einer Lösung von caustischem Kali. Es setzt sich ein pulverförmiges Codeinhydrat ab, welches man mit einer geringen Menge kalten Wassers auswäscht, sodann trocknet und zuletzt mit kochendem Aether behandelt. Der Aether löst einen Theil von dieser pulverförmigen Materie auf, und die Auflösung liefert durch freiwillige Verdunstung kleine strahlige, harte und durchscheinende Plättchen, und nach längerer Zeit einen beinahe syrupähnlichen Rückstand. Indem man zu diesem letzteren etwas Wasser fügt, fällt man unmittelbar eine Menge sehr weißer Nadeln, welche man mit ein wenig Wasser auswäscht, nachdem man sie auf ein Filtrum gebracht hat; diese getrockneten Krystalle stellen das reine Codein dar.

Pelletier hat sich überzeugt, daß die bei dem von Serürner angegebenen Verfahren erhaltenen Mutterlaugen Codein enthalten.

Aus hundert Pfunden Opium erhält man sechs Unzen Codein.

Das auf einem Platinbleche der Hitze ausgesetzte Codein verbrennt mit Flamme; in einer Röhre erhitzt, geräth es bei ungefähr 150° ins Schmelzen und wird beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; in Wasser aufgelöst, zeigt es eine sehr merkliche Alkalescenz, selbst in der Kälte. Es ist viel löslicher, als die bereits untersuchten Alkaloïde.

Tausend Theile Wasser lösen davon 12,6 Theile bei 15°, 37 Theile bei 43° und 58,8 Theile bei 100° C.

Wenn man dem siedenden Wasser mehr Codein zusetzt, als es lösen kann, so zerfließt der Überschuß und bildet, eben-

so wie das Mekonin, eine ölichte Lage auf dem Boden des Gefäßes; diese wässerige Lösung liefert bei einem gehörig geleiteten Erkalten durchscheinende und völlig bestimmte Krystalle. Das Codein ist unlöslich in den alkalischen Auflösungen; es verbindet sich mit den Säuren und bildet bestimmte Salze; das Nitrat besonders krystallisirt mit der größten Leichtigkeit. Die Galläpfeltinctur veranlaßt einen reichlichen Niederschlag in den Codeinauflösungen. Es unterscheidet sich von dem Morphin dadurch, daß die Salpetersäure es nicht roth färbt und daß es durch das Eisenperchlorür nicht blau wird.

Es enthält, im trocknen Zustande, nach Robiquet:

62 At. Kohlenstoff	2372,12	72,0
40 At. Wasserstoff	250,00	7,5
2 At. Stickstoff	177,02	5,4
5 At. Sauerstoff	500,00	15,1
	3299,14	100,0

Das krystallisirte Codein stellt ein Hydrat dar, gebildet aus:

1 At. Codein	3299,14	93,2
4 At. Wasser	225,00	6,8
	3524,14	100,0

Diese Krystalle verlieren ihr Wasser durch die Hitze.

Das salzsaure Codein, das einzige unter den Salzen dieser Base, das untersucht worden ist, enthält:

1 At. Codein	3299,14	86,2
1 At. Salzsäure	455,14	13,8
	3754,28	100,0

W. Gregory hat die Wirkung untersucht, welche das salpetersaure Codein auf den thierischen Organismus ausübt, und hat beobachtet, daß in Dosen von 4 oder 6 Gran es eine geistige Aufregung hervorbringt, ähnlich jener, welche die berauschenden Flüssigkeiten veranlassen, begleitet von einem Jucken, welches sich über den ganzen Körper verbreitet. Nach Verlauf von einigen Stunden folgt auf diesen Zustand eine unangenehme Abspannung mit Eckel und zuweilen mit Erbrechen. Kunkel hat bemerkt, daß das Codein viel von seiner Wirksamkeit auf den Organismus verliert, wenn es mit Säuren verbunden ist.

Narkotin.

Syn. Derosne'sches Salz; Opian.

Derosne, Ann. de chim. B. 45. S. 257. — Robiquet, Ann. de chim. et de phys. B. 5, S. 275 u. B. 51, S. 275. — Liebig, Pogg. Annal., B. 21, S. 29. — Derselbe, Ann. d. Pharm., B. 6. S. 35.

3348. Das Narkotin wurde 1804 von Derosne aufgefunden; aber die Natur dieses Stoffes, welchen man mit dem Namen Derosne'sches Salz bezeichnete, wurde lange Zeit verkannt. Sertürner betrachtete es als mekonsaures Morphin, und von Derosne war es mit dem Morphin selbst verwechselt worden. Robiquet bewies im Jahr 1817, daß diese beiden Alkalien nebeneinander im Opium existiren und daß sie mit bestimmt verschiedenen Eigenschaften begabt seyen.

Das Narkotin besitzt nicht, wie die vorigen Stoffe, die Eigenschaft, die blaue Farbe des gerötheten Lakmuspapiers wiederherzustellen; da es indessen sich mit den Säuren verbindet und krystallisirbare Salze bildet, muß man es dennoch den vegetabilischen Basen anreihen.

Das Narkotin wird im Allgemeinen mittels der verschiedenen Processe erhalten, welche, als zur Bereitung des Morphins dienend, beschrieben worden sind: es findet sich gewöhnlich mit dieser letztern Substanz gefällt, und es war bereits die Rede von den Mitteln, welche man anwenden kann, um es davon zu trennen.

Man kann es außerdem, nach Robiquet, directe aus dem Opium erhalten, wenn man jenen Stoff mit rectificirtem Schwefeläther behandelt. Man weiß, daß wirklich das Narkotin im Aether löslich ist und daß diese Eigenschaft oft benützt wird, um dieses Alkali vom Morphin zu trennen.

Wenn das reine Narkotin in kochendem Aether oder Alkohol aufgelöst wird, so setzt es sich beim Erkalten in farblosen Krystallen, die gewöhnlich voluminöser sind, als jene des Morphins, oder in glänzenden Splittern ab. Es geräth bei einer wenig erhöhten Temperatur ins Schmelzen, verliert Wasser und krystallisirt, indem es sich abkühlt. Es ist unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser. In

Aether und in den fetten Oelen löst es sich leicht auf. Es hat nicht, wie das Morphin, einen bittern Geschmack und bringt mit den Eisenperoxydsalzen keine blaue Farbe hervor.

Nach Liebig ist das Narkotin zusammengesetzt aus:

80 At. Kohlenstoff	3057,48	oder vielmehr	65,67
40 At. Wasserstoff	249,59		5,32
2 At. Stickstoff	177,03		3,78
12 At. Sauerstoff	1200,00		25,63
	4684,10		100,00

Hundert Theile Narkotin verbinden sich mit 9,52 trockner Salzsäure, woraus als Atomgewicht 4799 sich ergiebt, was mit der von der Analyse gelieferten Zahl hinlänglich übereinstimmt.

Die Narkotinsalze sind wenig untersucht worden. Man erhält sie, indem man in den verdünnten Säuren so viel Narkotin auflöst, als sie aufnehmen können, und die Auflösung abdampft. Sie sind bitterer als die Morphinsalze und röthen das Lakmuspapier.

Das salzsaure Narkotin ist sehr löslich: man gelangt, nach Robiquet, dennoch dahin, es krystallisirt zu erhalten, wenn man in der Trockenstube eine zur Syrupsconsistenz concentrirte Solution dieses Salzes stehen läßt. Es bilden sich darin nach Verlauf einer gewissen Zeit strahlige Gruppen, welche mehr und mehr an Ausdehnung zunehmen und endlich das Gefäß in Gestalt einer undurchsichtigen, aus sehr feinen und dichtgedrängten Nadeln bestehenden Masse einnehmen. Durchs Austrocknen nimmt diese Masse eine bedeutende Härte an und erlangt Halbdurchsichtigkeit. Man erhält viel deutlicher ausgebildete Krystalle, wenn man das in Wasser gelöste salzsaure Narkotin zur Trockne abdampft und es wieder mit siedendem Alkohol behandelt, welcher es beim Erkalten als eine krystallisirte Masse sich absetzen läßt. Dieses Salz enthält:

1 At. Narkotin	4684,10	91,1
1 At. Salzsäure	455,14	8,9
	5139,24	100,0

Die verdünnte Schwefelsäure verbindet sich mit dem Narkotin und giebt ein Sulfat, welches man krystallisirt erhalten kann.

Die Essigsäure löst das Narkotin gleichfalls in der Kälte auf; es scheint aber, daß sie sich sogleich von ihm trennt, wenn man die Auflösung dem Abdampfen unterwirft; man benutzt diese Eigenschaft, um das Narkotin vom Morphin zu trennen, denn das essigsaure Morphin ist beständiger. Wenn ein essigsaures Narkotin existirt, so ist wenigstens gewiß, daß sich dasselbe sehr leicht zersetzt.

Die andern Salze, die das Narkotin möglicherweise bildet, sind noch nicht erhalten worden.

Narcein.

Pelletier, Ann. de Chim. et Phys. L, 262.

3349. Das Narcein ist 1832 von Pelletier bei Gelegenheit seiner interessanten Arbeit, betreffend die Analyse des Opiums, entdeckt worden; einige nähere Angaben über diese Analyse werden das Verfahren kennen lehren, welches man zur Gewinnung des Narceins anwenden muß.

Pelletier behandelte mit kaltem Wasser auf gewöhnliche Weise ein Kilogramm Opium von Smyrna; die durch diese Behandlung erhaltenen Flüssigkeiten wurden, nach vorgängigem Filtriren, sehr langsam verdampft, um daraus ein festes Extract zu erhalten.

Das von Neuem mit destillirtem Wasser behandelte Opiumextract löste sich auf, indem es eine glänzende und krystallinische Materie zurückließ. Diese Materie war Narkotin; in der That hatte Derosne dasselbe zum ersten Mal erhalten, als er das Opiumextract auf diese Weise mit Wasser behandelte.

Die Lösung von Opiumextract, aus welcher man das Narkotin, wenn nicht ganz, doch großentheils, abgeschieden hatte, wurde bis zu 100 Grad erhitzt; man goß in dieselbe einen leichten Ueberschuß von Ammoniak, um das Morphin zu fällen, und unterhielt das Aufkochen zehn Minuten lang, um so viel als möglich den Ueberschuß des flüchtigen Alkali zu verjagen. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirte das Morphin. Dieses Morphin ist, wie bekannt, nicht ganz rein; denn indem man es mit Aether behandelt, trennt man

Narkotin und eine andere Substanz davon, welche unter dem Namen Mekonin bald betrachtet werden soll.

Nachdem man mit Hülfe des Ammoniaks den größten Theil des in der Opiumlösung enthaltenen Morphins ausgeschieden hat, concentrirt man die Flüssigkeiten bis zur Hälfte ihres Volumens. Nach vollständigem Erkalten lassen sie noch eine gewisse Menge Morphin fahren: in die Flüssigkeit gießt man Barytwasser; es bildet sich augenblicklich ein Niederschlag von mekonsaurem Baryt.

Man trennt dieses Salz durch Filtriren, fügt der Flüssigkeit basisch-kohlensaures Ammoniak bei, um den Ueberschuß von Baryt, welchen sie enthält, auszuscheiden, und indem man, nach neuem Filtriren derselben, ihre Temperatur erhöht, vertreibt man daraus den Ueberschuß von basisch-kohlensaurem Ammoniak. Die Flüssigkeit wird alsdann zur Consistenz eines dicken Syrups abgedampft und mehrere Tage an einem kühlen Orte stehn gelassen. Sie gesteht dann zu einer breiichten Masse, auf welcher man Krystalle wahrnimmt. Man bringt diese Masse zum Abtropfen, preßt sie zwischen Leinwand stark aus, und behandelt sie hierauf mit kochendem Alkohol von 40 Graden, in welchem sie sich theilweise auflöst.

Die weingeistigen Flüssigkeiten, der Destillation unterworfen und auf ein geringes Volumen gebracht, liefern beim Erkalten eine krystallinische Masse, welche man reinigt und sehr weiß erhält, indem man sie mehrmals lösen und krystallisiren läßt. Diese Materie ist das Narcein.

Das Mekonin, eine andere im Opium enthaltene, krystallisirbare Substanz findet sich oft mit dem Narcein gemengt; man trennt beide mittels Aether, der nur das erstere löst. Das Mekonin findet sich außerdem in größerer Menge in den Mutterlaugen, die das Narcein geliefert haben.

3350. Das reine Narcein erscheint in Gestalt einer weißen, seidenähnlichen Materie, in feinen und langen Nadeln. Wenn es in Alkohol krystallisirt hat, liefert es mehr abgeplattete und gleichsam filzige Krystalle, welche vierseitige Prismen zu seyn scheinen.

Diese Substanz ist ohne Geruch; ihr Geschmack ist leicht bitter und hat etwas metallisches. Das Narcein erfor-

dert, um sich aufzulösen, 230 Theile siedendes Wasser und 375 Theile Wasser von einer Temperatur von 14 Grad. Es schmilzt bei ungefähr 92° und erstarrt zu einer weißen, durchsichtigen Masse von krystallinischem Ansehen. Bei 110° wird es gelb, und bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich; es ist schmelzbarer als das Morphin und das Narkotin.

Die concentrirten Mineralsäuren wirken mit vieler Heftigkeit auf das Narcein und verändern es gänzlich. Die nämlichen Säuren, mit Wasser verdünnt, verbinden sich mit ihm, und einige bringen bemerkenswerthe Erscheinungen hervor. Die Salzsäure z. B., mit dem dritten Theil ihres Gewichtes Wasser verdünnt, giebt dem Narcein, im Augenblick wo sie damit in Berührung kommt, eine mehr oder weniger tief azurblaue Farbe, von beträchtlichem Glanz. Wenn man Wasser genug hinzusetzt, um die Verbindung zu lösen, so ethält man eine ganz farblose Lösung. Bevor sie verschwindet, geht die blaue Farbe in Violett-Rosa über. Diese Färbung zeigt sich nicht immer, besonders wenn das Wasser, worin man die blauen Krystalle löst, nicht sauer ist; aber wenn man die farblose Lösung langsam abdampfen läßt, so erhält man eine rosa-violette Kruste, die außen sich blau färbt, wenn nicht zu viel Säure in der Flüssigkeit ist. Bei einem Ueberschuß von Säure ist die Farbe gelb und die Materie wird verändert. Indem man mittels Calciumchlorür das Wasser vom farblosen Narceinhydrochlorat absorbiren läßt, stellt man diese rosenfarbnen, violetten und blauen Färbungen wieder her. Indem das Narcein diese Färbungen hervorbringt, hat es außerdem keine Veränderung erlitten; denn wenn man die Lösung mit einem Alkali behandelt, schlägt es sich aus der salzigen Verbindung mit allen seinen bekannten Eigenschaften nieder. Diese Erscheinungen haben, wie man sieht, einige Aehnlichkeit mit jenen, die das Kobaltchlorür hervorbringt.

Die verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure bringen die nämlichen Erscheinungen hervor, wie die Salzsäure. Die concentrirte Salpetersäure zersetzt das Narcein und wandelt es in Sauerkleesäure um.

Das Narcein enthält nach Pelletier:

Kohlenstoff	54,73
Wasserstoff	6,52
Stickstoff	4,33
Sauerstoff	34,42
	100,00

was hinreichend mit der Formel $C^{64} H^{40} Az^{1} O^{16}$ übereinstimmt.

Mekonin.

Dublanc d. j., Ann. de Chim. et de Phys. V, 49. — Couërbe, ebendaſ. L, 337.

3351. Das Meconin wurde von Dublanc d. j. und gleichzeitig von Couerbe aus dem Opium erhalten; letzterem verdankt man, was man Poſitives von dieſem Stoffe weiß.

Er unterſcheidet ſich dadurch von den vegetabiliſchen Alkalien, daß er keinen Stickſtoff enthält.

Um ihn zu bereiten, ſchneidet man das Opium in kleine Stücke und behandelt es mit kaltem Waſſer, bis das Waſſer ſich nicht mehr merklich färbt; man filtrirt die Löſungen und dampft ſie bis zur Conſiſtenz von 8° nach Baumé's Aräometer ab. Man fügt Ammoniak, welches mit dem fünf- bis ſechsfachen Gewichte Waſſers verdünnt iſt, hinzu, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt. Der ſich bildende Niederſchlag iſt ſehr zuſammengeſetzt; er enthält viel Morphin und wenig Narkotin. Man ſcheidet ihn durch Decantiren nach Verfluß von einigen Tagen ab; alsdann wäſcht man ihn aus, bis das letzte Waſchwaſſer faſt ohne Farbe iſt.

Nachdem dieſe Waſchwäſſer und die Flüſſigkeiten, worin ſich der Bodenſatz gebildet hat, vereinigt ſind, verdampft man ſie bei einer gelinden Hitze bis zur Syrupsconſiſtenz und läßt ſie fünfzehn bis zwanzig Tage lang an einem kühlen Orte ſtehn. Nach Verlauf dieſer Zeit findet man in der Flüſſigkeit eine Menge körniger Kryſtalle, welche man von der Mutterlauge trennt, abtropfen läßt und endlich bei gelinder Wärme abtrocknet, nachdem man ſie vorher unter die Preſſe gebracht hat.

Die Masse, welche man erhält, ist von bräunlicher Farbe, bisweilen falb. Sie enthält, unabhängig von dem Mekonin, einige andere Substanzen und besonders Narcein. Um das Mekonin daraus zu gewinnen, behandelt man sie mit siedendem Alkohol von 36°, bis dieses Lösungsmittel keine Wirkung mehr zu haben scheint. Man vereinigt die weingeistigen Flüssigkeiten und destillirt sie, bis sie ungefähr auf ein Dritttheil reducirt sind. Beim Erkalten bildet sich ein krystallinischer Absatz, welcher das Mekonin enthält. Man preßt die erhaltenen Krystalle aus und concentrirt die Mutterlaugen von Neuem, welche auf diese Art neue Krystalle von unreinem Mekonin liefern.

Um diese Produkte zu reinigen, löst man sie in siedendem Wasser auf, fügt Thierkohle hinzu und filtrirt. Die Krystalle, welche sich absetzen, sind beinahe weiß, enthalten aber noch Narcein. Man behandelt sie mit Schwefeläther, welcher nur das Mekonin auflöst; letzteres krystallisirt im Zustande vollkommener Reinheit durch freiwillige Verdunstung der Lösung. Der Rückstand besteht in beinahe reinem Narcein.

Das Mekonin ist nicht ganz in den ammoniakalischen Flüssigkeiten enthalten, die über dem Morphin schwimmen; es schlägt sich zuweilen gleichzeitig mit diesem nieder. Man kann sich seiner durch wiederholtes Auswaschen bemächtigen.

3352. Man kann diese beiden Stoffe mit Leichtigkeit trennen, ohne den Gang zu unterbrechen, welchen man befolgt, um das Morphin zu erhalten. Man erschöpft nämlich den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag mittels siedenden Alkohols von 36° und stellt die Auflösungen an einen kühlen Ort. Das Morphin krystallisirt mit einer gewissen Menge Narkotin verbunden. Das Mekonin bleibt in der Flüssigkeit zurück; man destillirt letztere bis zur Hälfte, um noch viel Morphin davon zu trennen, welches man mit dem ersten vereinigt. Den zurückbleibenden Alkohol mindert man in gleicher Weise von Neuem und unterwirft den Rückstand einer dritten und bisweilen selbst einer vierten Krystallisation; man erhält braune Krystalle, die man mit Schwefeläther behandelt, welcher das Mekonin und das Narkotin auflöst. Man verdampft den Aether und behandelt das von ihm

verbliebene Residuum mit siedendem Wasser und Thierkohle; das Wasser löst nur das Mekonin, das man krystallisiren läßt und von Neuem mit Aether auszieht, um es in den Zustand absoluter Reinheit zu versetzen.

Das Opium liefert im Allgemeinen nur eine sehr geringe Menge Mekonin; auch muß man wenigstens zwölf Pfund Opium behandeln, um eine erhebliche Quantität desselben zu erhalten. Wenn man mit Sorgfalt zu Werke geht, kann man eine halbe Gramme davon auf ein Kilogramm Opium erhalten. Dasjenige Opium, welches zur Bereitung desselben am geeignetsten scheint, ist das im Handel unter dem Namen Opium von Smyrna vorkommende. Es giebt Varietäten von Opium, welche fast gar keines liefern.

3353. Das Mekonin ist ganz weiß, ohne Geruch, von anfangs unmerklichem, bald sehr merklich scharfem Geschmack; es ist gleichzeitig in Wasser, in Alkohol und in Aether löslich und krystallisirt sehr gut in einer wie in der anderen dieser Flüssigkeiten. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit diedrischer Endigung.

Einer Temperatur von 90° C. ausgesetzt, geräth das Mekonin ins Schmelzen und verwandelt sich in eine farblose, völlig klare Flüssigkeit. Bei 155° destillirt es ohne Veränderung über, und beim Erkalten gesteht es zu einer weißen Masse, welche das Ansehen des Fettes darbietet.

Im Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich; in der Wärme aber ist es darin sehr löslich; denn es erfordert 265 Theile kalten Wassers, um sich aufzulösen, und nur 18 Theile siedenden Wassers.

Die mit dem vierten Theile oder der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnte Schwefelsäure löst das Mekonin in der Kälte auf; die Auflösung ist klar und farblos; wenn man sie sehr gelind erhitzt, so wird das Mekonin verändert; es bilden sich grünliche Streifen und bald erscheint die Flüssigkeit schön dunkelgrün. Wenn man alsdann Alkohol in die Flüssigkeit gießt, wird sie rosenfarben. Verjagt man den Alkohol durch Wärme, so erscheint die grüne Farbe wieder. Wenn man der grünen Flüssigkeit Wasser zusetzt, so fällt man dadurch augenblicklich eine braune flockichte Materie, welche sich,

selbst durch Aufkochen, in der schwachen Säure nicht mehr auflöst. Doch ist die filtrirte Flüssigkeit rosenfarben, wird durch Concentriren wieder grün und bildet auf Zusatz von Wasser einen neuen Niederschlag.

Die so erhaltene castanienbraune Materie ist in concentrirter Schwefelsäure, welche sie grün färbt, mit Hülfe einer gelinden Hitze löslich; in Wasser ist es unlöslich und löst sich dagegen leicht in Alkohol und Schwefeläther auf, welcher es dunkel rosenroth färbt.

Bei gewöhnlicher Temperatur löst die concentrirte Salpetersäure das veränderte Mekonin auf, und die Auflösung nimmt eine hellgelbe Farbe an. Indem man sie erhitzt, entweicht die Säure ohne Erscheinen von Salpetergas und es bilden sich gelbliche Krystalle, die, gereinigt, in Gestalt langer vierseitiger Prismen mit quadratischer Basis erscheinen. Dies ist ein neues Product, welches noch nicht untersucht worden ist.

Das Chlor zersetzt gleichfalls das geschmolzene Mekonin und färbt es blutroth. Beim Erkalten verliert die Farbe an ihrer Intensität, und die Masse gesteht zu nadelförmigen, dichtgedrängten Krystallen. Um die Art der Veränderung genau beurtheilen zu können, welche das Mekonin bei diesen verschiedenen Versuchen erfahren hat, bedürfte es neuer Untersuchungen. Couerbe hat einige nähere Angaben über diesen Gegenstand geliefert, welche wir hier nicht anführen wollen, da seine Versuche mit allzu kleinen Quantitäten des Stoffes angestellt worden sind.

Nach Couerbe enthält das Mekonin $C^{18} H^{8} O^{4}$, nämlich:

Kohlenstoff	60,23
Wasserstoff	4,74
Sauerstoff	35,03
	100,00

Delphinin.

Lassaigne u. Feneulle, Ann. de Chim. et de Phys. XII, 358. — Brandes, Schweigger's Journ. XXV, 369. — Feneulle, Journ. de Pharmac. IX, 4. — Couërbe, Ann. de Chim. et de Phys. LII, 359.

3354. Das Delphinin ist 1819 von Lassaigne und Feneulle in den Stephanskörnern (Delphinium Staphysagria entdeckt worden. Ungefähr um dieselbe Zeit wurde es in Deutschland von Brandes erhalten.

a. Das Verfahren von Lassaigne und Feneulle besteht darin, die gestoßenen Körner mit Wasser zu behandeln, die filtrirten Flüssigkeiten einzuengen und sie zuvörderst mit neutralem, sodann mit basisch-essigsaurem Blei zu behandeln.

Man scheidet den Ueberschuß von Blei durch Schwefelwasserstoff aus und verdampft zur Trockne. Während der Concentration der Flüssigkeit trennt sich eine braune Substanz davon, die beim Erkalten zerbrechlich wie Harz wird und welche man mittels Wassers auswäscht, bis diese Flüssigkeit aufhört, sich zu zersetzen.

Man läßt diese Substanz in einer hinreichenden Quantität Wasser mit Magnesia sieden, sammelt den Niederschlag auf ein Filtrum, sodann behandelt man ihn mit Alkohol von 40°. Beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Flüssigkeit erhält man eine weiße Substanz von pulverförmigem Ansehen, die hin und wieder einige krystallinische Punkte zeigt; dies ist das noch unreine Delphinin. Dieses Verfahren ist wenig ergiebig.

b. Couerbe gibt eine andre Methode an. Man stampft den Samen, um ihn zu einem Teig zu machen, und erschöpft ihn mit siedendem Alkohol von 36°, den man sodann der Destillation unterwirft.

Man erhält ein Extract von schwärzlichrother Farbe, fettiger und sehr scharfer Beschaffenheit. Man läßt dasselbe mit Wasser sieden, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, bis sich dieses nicht mehr merklich färbt, oder besser, bis ein in die Flüssigkeit gebrachtes mineralisches Alkali keinen Niederschlag mehr giebt. Durch dieses Mittel erhält man alles Delphinin im Zustande eines unreinen Sulfates, und scheidet eine große Menge Fettigkeit ab, welche man zurückläßt. Indem man in das unreine, schwefelsaure Delphinin eine Lösung von Kali oder Ammoniak gießt, fällt man jene Base daraus. Man behandelt sie mit siedendem Alkohol und Thier-

kohle. Man filtrirt die Flüssigkeit und verdampft sie, um das Delphinin zu erhalten. In diesem Zustande ist es noch nicht ganz rein. Ein Pfund Stephanskörner kann 55 bis 60 Gran dergleichen rohes Delphinin geben.

Um es zu reinigen, löst man es in Wasser auf, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, filtrirt die Auflösung und gießt tropfenweise mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnte Salpetersäure hinzu. Auf diese Weise fällt man daraus eine rothe oder schwarze, harzichte Materie und die sehr sauer gewordene Flüssigkeit verliert alle Farbe. Man fügt so lange Säure hinzu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das schwefelsaure Salz muß mit Wasser in hinreichend großer Menge verdünnt seyn; außerdem würde das Harz, indem es sich niederschlägt, das Delphinin mitnehmen. Man läßt alsdann das Ganze vier und zwanzig Stunden lang in Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich die harzichte Materie auf den Boden des Glases gesetzt. Man decantirt die Flüssigkeit und zersetzt das schwefelsaure Delphinin, welches sie enthält, mittels verdünnter Kalilösung. Der Niederschlag wird mit Alkohol von 40° wieder vorgenommen; wenn die Flüssigkeit filtrirt und destillirt ist, erhält man eine etwas gelbliche Materie von harzichtem Ansehen. Man behandelt sie mit siedendem Wasser, um ein wenig Salpeter davon zu trennen. Zuletzt zieht man sie mit Aether aus, der das reine Delphinin löst, das man dann durch Abdampfen scheidet. Der im Aether unlösliche Rückstand besitzt eine sehr große Schärfe; es ist dies das Staphysain, wovon bald die Rede seyn wird.

c. Berzelius giebt folgende Methode als leicht ausführbar an. Man läßt die Körner mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert worden ist, digeriren, fällt die saure Flüssigkeit durch ein Alkali oder durch Magnesia und läßt den gewaschenen und getrockneten Rückstand mit Alkohol sieden, welcher das Delphinin löst. Um dasselbe vollkommen zu entfärben, reicht es hin, es als Salz mit Thierkohle sieden zu lassen und es durch Aetzammoniak zu fällen; es nimmt die Form einer Gallerte an. In Alkohol gelöst und durch Abdampfen

wieder gesammelt, erscheint es als ein krystallinisches Pulver, welches beim Abtrocknen undurchsichtig wird.

3355. Das Delphinin, wenn es rein ist, riecht etwas nach Ambra; es ist fest, löslich in Aether und noch besser in Alkohol, kaum löslich im Wasser von allen Temperaturen. Sein Geschmack ist unerträglich wegen seiner Schärfe, welche die Kehle angreift und lange fortbesteht; es krystallisirt nicht. Bei 120° C. geräth es ins Schmelzen. Eine stärkere Hitze zersetzt und verkohlt es.

Die verdünnten Säuren lösen es, ohne es zu verändern. Concentrirt, zersetzen sie es. Die Schwefelsäure färbt es anfangs roth, dann verkohlt sie es. Die Salpetersäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur nicht sonderlich gut auf; aber in der Wärme wirkt sie zerstörend darauf ein und verwandelt es in ein bittres und saures Harz.

Das Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf dasselbe ein; aber bei 150 oder 160° greift es dasselbe lebhaft an, färbt es grün, sodann dunkelbraun und macht es ausnehmend zerreiblich. Es bildet sich Salzsäure, und die Masse, die in Alkohol löslich war, bleibt es nur noch theilweise; der Aether löst einen andern Theil von dieser Materie auf; endlich bleibt ein pulverichter Rückstand von dunkel castanienbrauner Farbe.

Nach Couërbe ist das reine Delphinin zusammengesetzt aus

54 At. Kohlenstoff	2063,82	77,00
38 At. Wasserstoff	237,12	8,89
2 At. Stickstoff	177,03	6,61
2 At. Sauerstoff	200,00	7,50
	2677,97	100,00

Das reine in Alkohol gelöste Delphinin färbt den Veilchensyrup grün und stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Es bildet mit den Säuren Salze, die im Allgemeinen sehr löslich sind und einen außerordentlich bittern und scharfen Geschmack besitzen. Diese Salze sind bis jetzt noch wenig untersucht worden.

3356. Schwefelsaure Delphininsalze. Nach Fenuelle giebt es deren zwei: ein neutrales Salz und ein

basisches Salz, welches um die Hälfte weniger Schwefelsäure enthält.

Wenn man das Delphinin mittels Schwefelsäure sättigt und das Salz an freier Luft abdampft, so erhält man eine durchscheinende, harte, gummiähnliche Masse, die sich im Wasser und im Alkohol mit Leichtigkeit löst. Die Lösung hat einen bittern, hintennach sehr scharfen Geschmack. Das Gefühl von Schärfe, welches sich der Zunge und den Lippen mittheilt, dauert mehrere Stunden.

Salpetersaures Delphinin. Das mit schwacher Salpetersäure gesättigte Delphinin giebt eine farblose Auflösung: indem man sie concentrirt, nimmt sie eine gelbe Farbe an; wenn es trocken ist, zeigt es die nämliche Farbe und ein krystallinisches Ansehen.

Das salzsaure Delphinin ist zerfließlich. Das sauerkleesaure erscheint in Gestalt weißer Blätter und besitzt, wie die übrigen Salze, einen sehr scharfen Geschmack.

Staphysain.

3357. Das Staphysain ist löslich bei gewöhnlicher Temperatur, etwas gelblich; ins Schmelzen geräth es bei 200° C. Bei einer höheren Temperatur zersetzt es sich, läßt viel Kohle zurück und entwickelt ammoniakalische Produkte.

Die Salpetersäure wandelt es, unter dem Einflusse der Hitze, in ein bitteres, saures Harz um. Das Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf dasselbe ein; aber bei 150° verändert es dasselbe, färbt es dunkler, macht es sehr zerbrechlich und benimmt ihm seinen scharfen Geschmack; das Produkt ist theilweise löslich in Aether und in Alkohol und die Flüssigkeit besitzt durchaus keine Schärfe mehr.

Die verdünnten Säuren lösen es nach Art der organischen Alkalien auf, aber ohne wahre salzige Verbindungen damit zu geben. Das Wasser löst einige Tausendtheile dieses Stoffes auf, und erlangt dadurch einen scharfen Geschmack.

Nach Couërbe enthält es $C^{64} H^{46} Az^2 O^4$, wonach es sich den organischen Basen nähert.

Veratrin.

Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XIV, 69. — Meißner, Schweigger's Journ. XXV, 377. — Pelletier u. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV, 163. — Couerbe, a. a. O. LII, 352.

3358. Das Veratrin (Vératrine) iſt 1819 von Pelletier und Caventou und faſt zu derſelben Zeit in Deutſchland von Meißner entdeckt worden. Es findet ſich in der weißen Nießwurz (Veratrum album), im Sabadillſamen (Veratrum Sabadilla) und wahrſcheinlich in mehreren andern Pflanzen aus dieſem Geſchlechte.

Pelletier und Caventou behandeln den Sabadillſamen, um das Veratrin daraus darzuſtellen, mit Schwefeläther, welcher eine fettige Materie, eine kryſtalliſirbare flüchtige Säure und verſchiedene andere Stoffe auflöſt. Sie nehmen darauf den Rückſtand mit ſiedendem Alkohol vor und erhalten dunkelbraun gefärbte Tinkturen, welche man filtrirt und durch Abdampfen zur Extractconſiſtenz bringt.

Man behandelt dieſen Rückſtand abermals mit kaltem Waſſer, das alles löſt, ausgenommen eine geringe Menge fettiger Materie, die man durch Filtriren abſondert. Wenn die Löſung langſam abgedampft und von Neuem filtrirt iſt, gießt man neutrales, eſſigſaures Blei in dieſelbe, welches einen reichlichen, gelben Niederſchlag hervorbringt; die Flüſſigkeit wird beinahe farblos. Wenn letztere von dem Niederſchlag getrennt iſt, ſo leitet man einen Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas hinein, um das im Ueberſchuß darin enthaltene Blei zu fällen. Iſt die Flüſſigkeit abermals filtrirt und abgedampft, ſo behandelt man ſie mit Magneſia.

Der Magneſianiederſchlag wird mit kochendem Alkohol erſchöpft. Indem man dieſen abdeſtillirt, erhält man eine pulverförmige Subſtanz, die anfangs gelblich iſt, aber durch wiederholte Löſung in Alkohol und Fällung mit Waſſer vollkommen weiß werden kann. Dieſe weiße Materie iſt das noch unreine Veratrin.

Couërbe hat den Sabadillſamen der Behandlung unterworfen, welche bei der Bereitung des Delphinins beſchrie-

ben worden ist. Das Veratrin wird alsdann ohne Schwierigkeit erhalten, und jedes Pfund Sabadillsamen liefert eine Drachme rohes Veratrin.

3359. Das nach diesen Methoden erhaltene Veratrin erscheint in Gestalt eines gelben, zerbrechlichen und schmelzbaren Harzes; zertheilt, erscheint es weiß; aber es ist weit entfernt, rein zu seyn, denn wenn man es auflöst, sey es in Alkohol oder in gesäuertem Wasser, so färbt es die Auflösungen stark gelb. Um es zu reinigen, löst man es in sehr schwacher Schwefelsäure auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser und behandelt das schwefelsaure Veratrin, wie man es in diesem Zustand erhält, mit einigen Tropfen Salpetersäure, welche einen reichlichen schwarzen und pechartigen Niederschlag veranlaßt. Indem man die Flüssigkeit decantirt und sie mit verdünnter Kalilösung zersetzt, erhält man eine alkalische Materie; es reicht hin, diese mit kaltem Wasser zu waschen und mit kochendem Alkohol von 40° wieder vorzunehmen, um sie von allen unorganischen Salzen zu befreien.

Aber also gewonnenes Veratrin ist dann noch nicht ganz rein und enthält wenigstens drei Substanzen, wovon eine fähig ist, zu krystallisiren. Um dieselben von einander zu trennen, behandelt man die erhaltene Masse mit siedendem Wasser; diese Flüssigkeit färbt sich gelb und löst zwei Substanzen auf. Die eine von ihnen, die krystallisirbar ist, setzt sich beim Erkalten ab, in Gestalt von sehr leicht rosa gefärbten Krystallen; es ist das Sabadillin; die Mutterlauge enthält nur noch Spuren dieses Stoffes. Aber sie enthält eine Substanz, die sich, in dem Maße als das Wasser sich concentrirt, in Form von ölichten Tröpfchen, die auf der Flüssigkeit schwimmen, ausscheidet; eine vollständige Abdampfung giebt diese harzichte Materie von röthlicher Farbe und sehr scharfem Geschmack: von Couërbe wird sie Sabadillin-Gummiharz genannt.

Nach dieser Behandlung mit Wasser wird das alkalinische Extract wieder mit reinem Aether behandelt, bis diese Flüssigkeit nichts mehr angreift. Die der freien Luft ausgesetzten Lösungen geben eine fast weiße, dem Pech ähnliche

Subſtanz, die zerbrechlich wird, wenn man ſie leicht im leeren Raume erwärmt. Sie iſt das reine Veratrin.

Endlich wird der im Waſſer und im Aether unlösliche Rückſtand mit Alkohol wieder vorgenommen, welcher ihn löſt, und beim Abdampfen ein eigenthümliches Harz (das Veratrinharz) zurückläßt, welches Couërbe Veratrin (le vératrin) nennt, während er, und mit ihm mehrere Andere, das wahre Alkaloid durch la vératrine, die Veratrine, bezeichnet.

3360. Im Zuſtande der Reinheit erſcheint das Veratrin in Geſtalt eines beinahe weißen und nicht kryſtalliſirbaren Harzes, das feſt, zerbrechlich und bei einer Temperatur von 115° ſchmelzbar iſt.

Dieſer Stoff reagirt nach Art der Alkalien auf die geröthete Lakmustinctur. Er verbindet ſich mit den Säuren, ſättigt ſie und bildet mit mehreren von ihnen Salze, welche kryſtalliſiren. Er iſt beinahe unlöslich in Waſſer; Alkohol und Aether ſind ſeine beſten Auflöſungsmittel.

Das Veratrin hat keinen Geruch; aber auf die Naſenſchleimhaut gebracht erregt es heftiges Nieſen; eine unwägbare Menge ruft dieſe Wirkung in hohem Grade hervor. Sein Geſchmack iſt von ausnehmender Schärfe, aber ohne Beimiſchung von Bitterkeit. In ſehr kleinen Doſen verurſacht es fürchterliches Erbrechen, indem es die Schleimhäute reizt; einige Grane reichen hin, um den Tod herbeizuführen.

Das Veratrin enthält nach Couërbe

68 At. Kohlenſtoff	2598,89	71,24
43 At. Waſſerſtoff	268,32	7,51
2 At. Stickſtoff	177,03	4,85
6 At. Sauerſtoff	600,00	16,39
	3644,22	100,00

Es bildet mit den Säuren Salze, die ſchwer kryſtalliſiren; das Sulfat und das Hydrochlorat ſind die einzigen, welche man in dieſem Zuſtande erhalten hat.

Schwefelſaures Veratrin. Es bildet ſich, indem man das Veratrin mit etwas Waſſer, das mit Schwefelſäure angeſäuert worden, zuſammenreibt; die Maſſe geräth in Bewegung, verdickt ſich und gewinnt ein ſchaumichtes Anſehen; man fügt alsdann etwas mehr Waſſer hinzu und erhitzt es

im Wasserbad, um eine vollkommene Lösung zu erhalten. Aus letzterer kryſtalliſirt das Sulfat durch freiwillige Verdunſtung in langen, ſehr dünnen Nadeln, welche vierſeitige Prismen zu ſeyn ſcheinen. Wenn man dieſes Salz erhitzt, ſo ſchmilzt es, verliert ſein Kryſtalliſationswaſſer und verkohlt ſich, indem es weiße, mit ſchweflichter Säure gemengte Dämpfe entwickelt. Es iſt, nach Couërbe, zuſammengeſetzt aus einem Atom Säure, einem Atom Baſe und vier Atomen Waſſer, das es durch die Hitze verliert.

Chlorſaures Veratrin. Iſt nicht kryſtalliſirt erhalten worden. Es wird durch Abdampfen zu einer Schicht von gummichtem Anſehen und Bernſteingeruch.

Jodſaures Veratrin. Es nimmt durch Austrocknen den Anſchein einer gummichten Maſſe ohne kryſtalliniſche Form an.

Salzſaures Veratrin. Wenn man einen Strom von Salzſäuregas auf Veratrin leitet und die Maſſe in Waſſer löſt, oder beſſer, wenn man dieſes Alkali mit Salzſäure ſättigt, welche mit Waſſer ſehr verdünnt worden, ſo geben die Löſungen, ſich ſelbſt überlaſſen, in dem einen wie im andern Falle Kryſtalle von Hydrochlorat. Sie ſind weniger hart und weniger lang, als die Kryſtalle des Sulfates der nämlichen Baſe.

Das ſalzſaure Veratrin iſt ſehr löslich im Waſſer und im Alkohol; es zerſetzt ſich leicht durch die Hitze und enthält ein Atom Baſe und vier Volumina Säure.

3361. Veratrinharz (Vératrin). Couërbe bezeichnet mit dieſem Namen einen braunen, in Aether und in Waſſer unlöslichen, bei der Reinigung des wahren Veratrins erhaltenen Stoff. Es iſt bei gewöhnlicher Temperatur feſt, und bei 185° C. flüſſig. Stark erhitzt, zerſetzt es ſich, und es entſtehen dadurch ſtickſtoffhaltige Produkte. Es verbindet ſich mit den verdünnten Säuren, ohne ſie zu ſättigen, und bringt keine kryſtalliſirbare, ſalzige Verbindung hervor. Es enthält C^{56} H^{36} Az^2 O^6.

Sabadillin. Das Sabadillin, eine andere von Couërbe bei der Reinigung des rohen Veratrins erhaltene Subſtanz, ſtellt ſich in Geſtalt kleiner, ſtrahlichter Kryſtalle dar.

Diese Substanz ist weiß, von unerträglicher Schärfe; die Hitze zersetzt sie, ohne sie zu sublimiren; bei 200° fängt sie an zu schmelzen. Alsdann erlangt sie ein harzichtes und bräunliches Ansehen. Wenn man die Temperatur noch mehr erhöht, so wird sie schwarz und zersetzt sich gänzlich, indem sie einen beträchtlichen Rückstand von Kohle hinterläßt.

Das warme Wasser löst das Sabadillin sehr gut und läßt dasselbe in Gestalt von Krystallen sich absetzen, in dem Maaße als es sich abkühlt; aber damit die Krystallisation sich zeige, muß die Lösung einen gewissen Grad von Concentration haben, oder Gummiharz enthalten.

Der Alkohol, sein bestes Auflösungsmittel, löst sein mehrfaches Gewicht davon, läßt es aber nicht krystallisiren; der Aether löst nicht eine Spur davon.

Die concentrirte Schwefelsäure färbt es braun und verkohlt es; gehörig verdünnt, bildet sie mit dem Sabadillin ein krystallisirbares Sulfat. Die Salzsäure verhält sich auf gleiche Weise und giebt ein Hydrochlorat.

Das Sabadillin ist alkalinisch; es sättigt eine sehr große Menge Säure. Couërbe legt ihm folgende Formel bei: $C^{40} H^{26} Az^2 O^5 + H^4 O^2$. Es verliert dieses Wasser bei 180° im leeren Raume.

3364. (Sabadillin-) Gummiharz. Endlich die dritte von Couërbe bei der Reinigung des Veratrins erhaltene Substanz ist sehr löslich in Wasser; sie ist röthlich, fähig, wenn sie im leeren Raume leicht erhitzt wird, ein schwammichtes Ansehen und eine vollkommene Zerbrechlichkeit anzunehmen; sie besitzt alkalische Eigenschaften, sättigt ungefähr eben so viel Säure, wie das Sabadillin, krystallisirt aber nicht, wie dieses, im Salzzustande. Die Alkalien fällen sie immer aus ihren salzigen Verbindungen und verbinden sich nicht mit ihm. Bei 165° geräth sie ins Schmelzen.

Der Alkohol löst diesen Stoff mit der größten Leichtigkeit; der Aether löst nur Spuren davon auf.

Die Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure bringen bei ihrer Einwirkung auf diese Substanz nichts Eigenthümliches hervor.

Ihre Zusammensetzung ist sehr merkwürdig; denn sie wird, nach Couërbe, durch $C^{40} H^{28} Az^2 O^6$ ausgedrückt, d. h. durch ein Atom Sabadillin, welches ein Atom Wasser gebunden haben würde. Es ist zu wünschen, daß diese beiden Stoffe mit Sorgfalt verglichen werden möchten.

Atropin.

Vauquelin, Ann. de Chim. LXXII, 53. — Brandes, Schweigg. Journ. XXVIII, 9. — Runge, Schweigg. Journ. XLIII, 483. — Tilloy, Journ. de Pharm. XIV, 658. — Ranque u. Simonin, Journ. gén. de méd. Nro. CIII, 36. — Geiger u. Hesse, Ann. d. Pharm. V, 43 u. VI, 44. — Liebig, Ann. d. Pharm. VI, 66. — Mein, Ann. d. Pharm. VI, 67.

3363. Vauquelin hatte 1809 eine Analyse der Belladonna unternommen und in dem Safte dieser Pflanze Chlorkalium, salpetersaures, schwefelsaures, sauerkleesaures und essigsaures Kali, Eiweißstoff, endlich einen in Alkohol löslichen und das wirksame Princip der Belladonna enthaltenden Extractivstoff gefunden.

Brandes machte 1819 die Existenz eines Alkali in dieser Pflanze bekannt; aber später zog man diese Entdeckung in Zweifel. Diese Schwierigkeiten scheinen gehoben, seitdem Runge dargethan hat, daß die schwächsten kaustischen Alkalien das Daturin zersetzen. Man muß also ihren Gebrauch bei seiner Bereitung vermeiden. Auf diese Beobachtung gründet sich das folgende Verfahren von Mein.

Man nimmt vier und zwanzig Theile Belladonnawurzeln, von zwei- bis dreijährigen Pflanzen gesammelt, macht sie zu sehr feinem Pulver und stellt sie mit 60 Theilen Alkohol von 0,86 in Digestion. Man läßt die gegenseitige Berührung mehrere Tage lang dauern, preßt dann stark aus und behandelt den Rückstand von Neuem mit einer gleichen Quantität Alkohol. Wenn die Tinkturen vereinigt und filtrirt sind, so fügt man einen Theil gelöschten Kalk hinzu und überläßt das Gemenge während 24 Stunden sich selbst. Nachdem man die Flüssigkeit filtrirt hat, fügt man verdünnte Schwefelsäure tropfenweise hinzu, bis ein leichter Ueberschuß

davon vorhanden ist. Es schlägt sich schwefelsaurer Kalk nieder, weshalb man noch einmal zu filtriren genöthigt ist.

Man destillirt die Flüssigkeit bis zur Hälfte oder selbst noch etwas mehr; dem Rückstande setzt man sechs bis acht Theile Wasser zu und erhitzt dann das Ganze bis aller Alkohol entwichen ist. Man engt die Flüssigkeit mit Vorsicht bis auf den dritten Theil ein. Wenn sie erkaltet ist, fügt man tropfenweise eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali hinzu, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr trübt, und läßt das Gemenge einige Stunden lang in Ruhe.

Wenn die Flüssigkeit reich an Atropin ist, so gesteht sie gewöhnlich, nach Verlauf von einiger Zeit der Ruhe, zu einer gallertartigen Masse. Man filtrirt oder decantirt die Mutterlaugen mit Vorsicht und setzt kohlensaures Kali hinzu, bis sie sich nicht mehr trüben.

Das Gemenge, sich selbst überlassen, gesteht bald zu einer Gallerte und zeigt auf seiner Oberfläche oder in seiner Masse weiße, sternförmige Punkte von krystallisirtem Atropin. Durch Umrühren läßt die gallertartige Masse Mutterlauge fahren, welche man durch Pressen zwischen Löschpapier entfernt.

Das rohe und feuchte Atropin würde durch Auswaschen mit Wasser viel verlieren; man läßt es trocknen und bildet daraus mit Wasser einen Teig; dieses Wasser entfernt man durch Auspressen zwischen Papierblättern, und läßt den Rückstand von Neuem trocknen.

Diesen löst man in seinem fünffachen Gewicht Alkohol, filtrirt die Lösung und fügt ihr das sechs- bis achtfache Volumen reinen Wassers bei. Durch diesen Zusatz wird die Flüssigkeit milchicht, oder sie nimmt bald dieses Ansehen an, indem man den überschüssigen Alkohol verdampft. Nach Verlauf von vier und zwanzig Stunden findet man das Atropin in Krystallen von hellgelber Farbe; nachdem man dieselben mit einigen Tropfen Wasser gewaschen hat, trocknet man sie auf Löschpapier.

Die Belladonnawurzel liefert ungefähr drei Tausendtheile ihres Gewichtes reines Atropin.

3364. Diese Base ist weiß, krystallisirt in durchscheinenden Prismen von Seidenglanz. Sie ist geruchlos, löslich in absolutem Alkohol und in Schwefeläther, welche in der Wärme mehr davon aufnehmen, als in der Kälte. Das Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Menge davon, ungefähr $\frac{1}{500}$; in der Wärme löst es mehr. Diese Lösung besitzt eine sehr unangenehme Bitterkeit und färbt das durch eine Säure geröthete Lakmuspapier blau. Auf das Auge gebracht, erweitert sie, selbst sehr verdünnt, die Pupille sehr schnell und nachhaltig.

Das Atropin verflüchtigt sich nicht bei der Temperatur des siedenden Wassers; aber bei einer höheren Temperatur schmilzt es, und verwandelt sich dann in Dämpfe, die sich zu einer firnißähnlichen Schichte verdichten. An der Luft erhitzt, schmilzt es, verbreitet brenzlichte Dämpfe, wird braun und verbrennt mit einer hellgelben, wenig rußenden Flamme.

Das Chlor verändert es wenig. Es bildet mit den Säuren bestimmte Zusammensetzungen: das Sulfat und das Acetat haben mehr Neigung zu krystallisiren, als das Hydrochlorat oder das Nitrat. Das reine Kali fällt es aus seinen salzigen Lösungen; dasselbe geschieht durch das Aetzammoniak. Die wässerige Lösung des Atropins giebt mit Galläpfelaufguß einen weißen und reichlichen Niederschlag. Durch Goldchlorür wird es citronengelb und durch Platinlösung isabellfarben gefällt.

Die Wirkungsweise des leicht gesäuerten Goldchlorürs scheint charakteristisch. Der citronengelbe Niederschlag nimmt nämlich, nach Verlauf von einiger Zeit der Ruhe, eine krystallinische Structur an und besteht wahrscheinlich in einer Zusammensetzung aus salzsaurem Atropin und Goldchlorür.

Die concentrirte Schwefelsäure, die Salpeter- und Salzsäure lösen die Atropinkrystalle ohne Gasentbindung auf; diese Auflösungen sind farblos. Durch die Einwirkung der Hitze wird die Schwefelsäure leicht braun, die Salpetersäure nimmt eine hellgelbe Farbe an und die Salzsäure färbt sich nicht.

Mit Kalihydrat erhitzt, läßt das Atropin ammoniakalische Dämpfe in Menge entweichen. In der Kälte und in

sehr verdünnter Auflösung zerstören das Kali, das Natron und sogar der Kalk diese Base, die dabey durch ein in den Säuren lösliches, aber nicht krystallisirbares und auf die Pupille keine Wirkung äußerndes Produkt ersetzt wird.

Durch bloße Berührung mit Wasser und Luft bei gewöhnlicher Temperatur verliert das Atropin die Eigenschaft zu krystallisiren; die schon gebildeten Krystalle verschwinden; die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an und liefert einen unkrystallisirbaren, in jedem Verhältnisse in Wasser löslichen Rückstand. Das auf diese Weise veränderte Atropin bekommt einen eckelerregenden narkotischen Geruch. Uebrigens ist die Veränderung unbeträchtlich; das Alkali ist eben so giftig als vorher, und wenn man es mit einer Säure verbindet und die Auflösung mit Thierkohle behandelt, so schlagen die Alkalien festes und krystallisirbares Atropin daraus nieder.

Nach Liebig ist das Atropin zusammengesetzt aus:

68	At. Kohlenstoff	2601,68	70,98
46	At. Wasserstoff	287,50	7,83
2	At. Stickstoff	177,02	4,83
6	At. Sauerstoff	600,00	16,36
		3666,20	100,00 *)

Hyoscyamin.

Brandes, Schweigg. Journ. XXVIII, 91. — Döbereiner, ebendas. 105. — Lindbergson, Scherer's Ann. VIII, 60. — Geiger u. Hesse, Annal. d. Pharm. B. VII, 270.

3365. Das Hyoscyamin wurde von Brandes im Bilsenkraute (Hyoseyamus niger) gefunden. Seine Bereitung ist schwierig, wegen der schnellen Veränderung, die es unter dem Einflusse des Wassers und der freien Alkalien erleidet. Es wird in allen Verhältnissen im Wasser löslich.

*) Obige Zahlenverhältnisse sind den im Originale befindlichen falschen, auf einer unrichtigen Umwandlung der von Geiger in seiner Abhandlung über einige giftige org. Alkalien gebrauchten Gmelin'schen Verhältniß-Zahlen in die von Gay-Lussac beruhenden, untergeschoben.

D. Uebers.

Um es zu erhalten, behandelt man den Samen des Bilsenkrautes mit Alkohol, mit oder ohne Zusatz von Säure. Man läßt die Flüssigkeiten abdampfen, behandelt dieselben mit Kalk und nimmt den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag mit Schwefelsäure wieder vor. Man concentrirt die Flüssigkeit, welche schwefelsaures Hyoscyamin enthält, und setzt einen Ueberschuß von gepulvertem, kohlensaurem Natron hinzu. Hiedurch fällt man das Hyoscyamin, welches man schnell von der alkalischen Auflösung trennt, indem man es unter die Presse bringt und in absolutem Alkohol löst. Die filtrirte Flüssigkeit behandelt man mit Kalk und Thierkohle. Den größern Theil des Alkohols entfernt man durch gelinde Erhitzung, indem man ein wenig Wasser hinzufügt. Wenn das Hyoscyamin noch nicht farblos ist, so muß man es von Neuem mit einer Säure verbinden und mit Kohle und Kalk behandeln. Das Produkt ist sehr wenig.

Das sehr reine Hyoscyamin krystallisirt langsam in farblosen, durchscheinenden, seidenglänzenden, zusammengehäuften oder sternförmig angeordneten Krystallen. Diese Krystalle sind geruchlos, wenig löslich in Wasser, doch immerhin löslicher, als die des Atropin. Der Geschmack des Hyoscyamins ist scharf, unangenehm, ähnlich dem des Tabaks; es ist sehr giftig. Die geringste Quantität, auf das Auge gebracht, veranlaßt eine Erweiterung der Pupille, welche sehr lange Zeit dauert.

Im feuchten Zustande ist es alkalisch. Mit Vorsicht destillirt, verflüchtigt es sich und scheint alsdann nur eine geringe Veränderung zu erleiden. Immer zersetzt sich jedoch ein Theil desselben bei dieser Operation und es entwickeln sich ammoniakalische Dämpfe. Wenn man es mit Wasser erhitzt, verflüchtigt sich gleichfalls ein kleiner Theil; die destillirte Flüssigkeit ist leicht alkalisch und erweitert die Pupille; aber der größere Theil verflüchtigt sich nicht.

Mit den fixen Alkalien im Hydratzustande erhitzt, zersetzt es sich vollständig, unter Entwicklung von Ammoniak. Die wässertge Lösung des Hyoscyamins, mit Jodtinktur gemischt, nimmt Kermesfarbe an. Sie giebt einen weißen reich-

lichen Niederschlag mit Galläpfelaufguß, einen weißgelblichen mit Goldauflösung, und keinen mit Platinauflösung.

Die Hyoscyaminsalze sind neutral; sie krystallisiren und sind eben so giftig als das reine Hyoscyamin; ihre wässerige Lösung verhält sich gegen die angegebenen Reagentien wie die des Alkali selbst.

Das Hyoscyamin ist sehr löslich in Alkohol sowie in Aether.

Daturin.

Brandes, Schweigg. Journ. XXVI, 98. — Lindbergson, Scher. Ann. VIII, 147. — Geiger und Hesse, Ann. d. Pharm. VII, 272. — Simes, Journ. de Pharm. XX, 101.

3366. Das Daturin ist 1819 von Brandes gefunden worden, indem er die Samen von Datura Stramonium untersuchte.

Geiger und Hesse erhielten diese Base durch ein Verfahren, ähnlich dem beim Hyoscyamin angegebenen. Die Anwendung desselben ist sogar leichter, weil das Daturin mehr Neigung hat, die feste Form anzunehmen.

Simes nimmt ein Pfund feingepulverten Stramoniumsamen und läßt ihn eine Stunde lang in drei Pinten schwachem Alkohol sieden. Wenn die Flüssigkeit noch warm filtrirt ist, setzt man ihr vier Drachmen Magnesia zu und rührt das Gemenge während vier und zwanzig Stunden von Zeit zu Zeit um. Ist der Niederschlag gesammelt, so läßt man ihn einige Minuten lang mit zwölf Unzen Alkohol sieden; man filtrirt, behandelt das Durchgeseihete mit Thierkohle und erhält so eine neue, durchscheinende und fast farblose Flüssigkeit. Auf die Hälfte reducirt und bis zum andern Tage stehen gelassen, läßt sie Oelkügelchen und farblose Daturinkrystalle absetzen. Bei fortgesetztem freiwilligem Verdunsten setzen sich nur Daturinkrystalle ab, gemengt mit Oel und einer harzigen Masse. Indem man das rohe Daturin mit gesäuertem Wasser und Thierkohle wieder vornimmt, die Auflösung durch Magnesia fällt und den Niederschlag mit Alkohol behandelt, giebt dieser die reine Base.

Das Daturin kryſtalliſirt in vierſeitigen, farbloſen, glänzenden und zuſammengehäuften Prismen. Es iſt geruchlos; ſein Geſchmack iſt anfangs leicht bitter, ſodann wird er ſehr ſcharf, ähnlich dem des Tabaks. Es iſt ſehr giftig. Ein Achtel eines Grans reicht hin, um einen Sperling in Zeit von drei Stunden zu tödten. Auf das Auge gebracht, veranlaßt es eine ſtarke und andauernde Erweiterung der Pupille, die acht Tage lang und ſelbſt auch darüber währen kann.

Das Daturin, in Waſſer gelöſt, zeigt eine ſehr beſtimmte alkaliſche Reaction. Wenn man es mit Vorſicht erhitzt, ſo verflüchtigt es ſich theilweiſe ohne Veränderung in Geſtalt weißer Nebel; aber ein Theil zerſetzt ſich und giebt Ammoniak. Mit Waſſer erhitzt, verflüchtigt es ſich nicht. Wenn man es in der Wärme der Einwirkung der fixen, mit Hydratwaſſer verbundenen Alkalien ausſetzt, ſo zerſetzt es ſich, indem es ammoniakaliſche Dämpfe entwickelt.

In Waſſer iſt es wenig löslich; es erfordert bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 280 Theile Waſſer, und 72 bei der Siedhitze: die Löſung trübt ſich beim Erkalten, ohne daß das Daturin kryſtalliſirt. Immerhin verändert es ſich nicht ſo leicht durch Berührung mit Waſſer, als das Atropin und das Hyoſcyamin. Beim raſchen Abdampfen der wäſſerigen Löſung erhält man anfangs keine Kryſtalle; aber wenn man die formloſe Maſſe befeuchtet, oder beſſer, wenn man freiwillige Verdunſtung eintreten läßt, ſo bilden ſich neue Kryſtalle.

Die wäſſerige Löſung des Daturins verhält ſich zu den Reagentien, wie jene des Hyoſcyamins. Dieſe Baſe iſt auch ſehr löslich in Alkohol, beſonders in der Wärme; ſie iſt wenig löslich in Aether.

Die Daturinſalze geben ſehr ſchöne Kryſtalle und ſind im Allgemeinen unveränderlich an der Luft, und löslich. Sie wirken als ſtarke Gifte. Ihre wäſſerige Löſung verhält ſich zu den Reagentien, wie die des reinen Daturins. Die löslichen Mineralbaſen fällen das Daturin aus ihr in Geſtalt weißer Flocken, wenn die Flüſſigkeit nicht zu ſehr verdünnt iſt.

Das Atropin, das Hyoscyamin und das Daturin unterscheiden sich so wenig von einander, daß ein tieferes Studium dieser Basen wohl zu einer Vereinigung derselben führen könnte. Sie verdienen die Aufmerksamkeit der Chemiker wegen der leichten Veränderung, die sie von Seiten der alkalischen Hydrate erleiden, eine Erscheinung, die, indem sie sie den Amiden nähert, den Weg zu einer bedeutenden Entdeckung in Betreff der wahren Natur der organischen Alkalien andeutet.

Solanin.

Desfosses, Journ. de Pharm. VI, 374 u. VII, 414. Payen u. Chevallier, Journ. de chim. méd. I. 517. — Otto, Annal. d. Pharm. VII, 150. — Blanchet, ebendas. 152.

3367. Das Solanin ist von Desfosses in den Beeren des Nachtschattens und in jenen der Kartoffel entdeckt worden. Man hat es in den Beeren mehrerer Solanumarten und besonders des Bittersüßes wieder gefunden.

Um es zu erhalten, reicht es hin, den Saft der reifen Beeren zu extrahiren und Ammoniak hinzuzufügen; das Solanin schlägt sich als graulliches Pulver nieder. Man löst es in siedendem Alkohol wieder auf, dem man ein wenig Thierkohle zusetzt, filtrirt und dampft ab. Das reine Solanin setzt sich ab.

Otto hat es aus den Keimen der Kartoffel ausgezogen. Man behandelt dieselben mit Wasser, das mit Schwefelsäure gesäuert ist, und fällt die Schwefelsäure, die Phosphorsäure und den Extractivstoff durch essigsaures Blei. Der beinahe farblosen Flüssigkeit fügt man hierauf in leichtem Ueberschuß Kalkmilch bey, wodurch ein Niederschlag entsteht, welchen man sammelt und mit Alkohol von 0,80 sieden läßt. Beim Abdampfen des letzteren erhält man das rohe Solanin, welches man durch mehrmaliges Lösen in Alkohol reinigt.

Diese Substanz ist weiß, pulverförmig, glänzend, ohne Wirkung auf das Curcumapapier; jedoch stellt sie die blaue Farbe des durch Säuren gerötheten Lakmuspapieres wieder her. Wenn man sie mit Aetzkali behandelt, so giebt sie wenig ammoniakalische Dämpfe; aber bei der trocknen Destil-

lation des salzsauren Solanins erhält man eine ölichte Flüssigkeit, die, mit Kalkhydrat behandelt, Ammoniakgas in sehr erheblicher Quantität hervorbringt.

Sie löst sich leicht in den Säuren auf und wird aus diesen Auflösungen durch die kräftigeren Basen gefällt. Die Mehrzahl der Solaninsalze lassen beim Abdampfen eine gummiähnliche Masse zurück; nur das Sulfat verwittert blumenkohlähnlich.

Ihre Wirkung auf den thierischen Organismus reihet sie den narkotisch-scharfen Giften an. Zwei oder drei Gran schwefelsaures Solanin tödteten ein Kaninchen nach einigen Stunden. Das Solanin lähmt die Hinterglieder dieser Thiere; es reicht sogar hin, das Hornvieh mit Waschwasser von gekeimten Erdäpfeln zu tränken, um diese Art Lähmung hervorzubringen.

Das Solanin ist von Blanchet analysirt worden; es war seines Krystallwassers beraubt, welches ungefähr den zehnten Theil davon beträgt; es enthält:

Kohlenstoff	62,0
Wasserstoff	8,9
Stickstoff	1,6
Sauerstoff	27,5
	100,0

was auf die Formel $C^{168} H^{136} Az^2 O^{28}$ führen würde, welche man schwerlich anerkennen wird, so lange man nicht ihre Richtigkeit durch eine aufmerksame Untersuchung dargethan hat.

Emetin.

5368. Pelletier hat diese Base aus der Ipecacuanha ausgezogen, indem er diese Wurzel, gepulvert, mit Aether und sodann mit kochendem Alkohol behandelte. Der Aether entfernt eine fettige Substanz; der Alkohol löst das wirksame Princip auf. Man verdampft letztere Flüssigkeit, trennt eine fettige Materie davon, welche sich ausscheidet, und behandelt sie mit Magnesia, um das unreine Emetin zu fällen. Der mit kaltem Wasser ausgewaschene und mit kochendem Alkohol

wieder vorgenommene Niederschlag giebt an letztern das Emetin ab, welches man durch Abdampfen erhält. Man löst es in gesäuertem Wasser auf, behandelt die Flüssigkeit mit Thierkohle und fällt das Emetin von Neuem. Die Waschwässer enthalten immer welches, das man durch geeignete Manipulationen sammeln kann.

Berzelius behandelt die Ipecacuanha direkte mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert ist; er fällt sodann das Emetin daraus durch Magnesia.

Diese Base ist falb, färbt sich an der Luft und ist nicht in krystallinischer Gestalt erhalten worden. Sie besitzt alkalische Reaction und einen bittern Geschmack. Bei 50° C. schmilzt sie. Sie ist unlöslich in Aether; in Alkohol löst sie sich auf. Das kalte Wasser löst nur Spuren davon, aber das siedende Wasser nimmt eine gewisse Menge derselben auf.

Indem es sich mit den Säuren vereinigt, bildet das Emetin Salze, die niemals neutral sind und welche man nicht vollständig zum Krystallisiren hat bringen können. Sie gestehen zu gummichten Massen. Fast alle sind löslich; jedoch bilden die Gallusäure und die Gerbesäure weiße Niederschläge in den Emetinauflösungen.

Diese Base und ihre Salze besitzen in einem sehr hohen Grade die Fähigkeit, Erbrechen zu erregen. Ein Zehntel eines Grans reicht manchmal hin, um diese Wirkung hervorzubringen.

Es ist wahrscheinlich, daß das reine Emetin nicht bekannt ist und daß diese Base, auf dieselbe Weise behandelt, wodurch Couërbe dahin gelangt ist, das Veratrin und das Delphinin zu isoliren, bestimmtere Eigenschaften zeigen würde. Alles veranlaßt uns zu glauben, daß es, in dem Zustande, in welchem wir es kennen, mehrere Producte enthält.

Nicotin.

Vauquelin, Ann. de Chim. LXXI, 137. — Posselt u. Reimann, Geiger's Mag. d. Pharm. XXIV, 139. — Unverdorben, Poggendorff's Ann. VIII, 399.

3369. Vauquelin hatte 1809 eine Analyse des frischen Tabaks versucht, und darin ein ölichtes, scharfes und riechendes Product gefunden, welchem er die hauptsächlichsten Eigenschaften des Tabaks zuschrieb. Dieses Oel war alkalisch und entwickelte sich bei der Destillation nur insofern, als man dem derselben unterworfenen Produkte ein Alkali zusetzte.

Posselt und Reimann haben diese Versuche wieder aufgenommen und die Blätter von Nicotiana Tabacum, rustica, macrophylla und glutinosa untersucht, welche ihnen eine neue, sehr interessante Base lieferten, nämlich das Nicotin. Unabhängig von diesem neuen Produkt enthält der Tabak Nicotianin, eine dem Kampher oder den flüchtigen krystallisirbaren Oelen ähnliche Substanz.

Der Tabak enthält nicht ein Tausendtel Nicotin. Man kennt mehrere Methoden, es zu gewinnen.

a. Man läßt den getrockneten Tabak mit Wasser kochen, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, und verdampft den Absud. Der mit Alkohol behandelte Rückstand tritt an jenen das schwefelsaure Nicotin ab. Man concentrirt die neue Flüssigkeit, setzt gelöschten Kalk hinzu und veranstaltet eine mäßige Destillation. Diese liefert Wasser, das mit Ammoniak und Nicotin geschwängert ist.

Indem man diese Flüssigkeit mit Aether schüttelt, bemächtigt sich letzterer des Nicotins. Der in die Retorte gegossene und einer neuen Destillation mit dem kalkhaltigen Gemeng unterworfene wässerige Rückstand nimmt eine neue Quantität Nicotin auf, welche er ferner dem Aether überläßt.

Wenn der Aether hinreichend damit geschwängert ist, entwässert man ihn durch Umschütteln mit Calciumchlorür, dekantirt und destillirt ihn. Das Nicotin bleibt in der Retorte zurück.

b. Wenn man frische Blätter destillirt, zieht man den Saft aus ihnen aus. Man klärt ihn ab und concentrirt ihn. Indem man gelöschten Kalk hinzufügt, mit Vorsicht destillirt, und sodann die destillirten Flüssigkeiten mit Aether behandelt, verschafft man sich das Nicotin.

c. Auf die zuerſt angegebene Weiſe behandelt, giebt der Tabakſame daſſelbe Produkt.

Man kann das Nicotin und das Ammoniak trennen, indem man ſie mit Schwefelſäure ſättigt, zur Trockne verdampft und abermals mit abſolutem Alkohol behandelt, welcher das ſchwefelſaure Nicotin löſt, ohne das ſchwefelſaure Ammoniak anzugreifen. Man zerſetzt alsdann das ſchwefelſaure Nikotin durch Baryt, der das Nicotin in Freiheit ſetzt. Letzteres erhält man beim Abdampfen der Flüſſigkeit.

3370. Das durch einfache Abdampfung der daſſelbe enthaltenden ätheriſchen oder weingeiſtigen Flüſſigkeiten erhaltne Nicotin hat das Anſehen und die Conſiſtenz des Honigs. Aber im Oelbad bei 146° erhitzt, deſtillirt es langſam und beſitzt folgende Eigenſchaften:

Es iſt flüſſig, durchſichtig, farblos, von ſcharfem, ſtechendem und unangenehmem Geruche, welcher an den des Tabaks erinnert, von ſcharfem und brennendem Geſchmack. Bei 6° unter Null iſt es noch flüſſig. Es iſt ſtark alkaliſch. Bei 100° ſtößt es weiße, alkaliſche Dämpfe aus. Bei 240° zerſetzt es ſich unter Aufwallen, wird braun und verliert ſeine Schärfe. Der Luft ausgeſetzt, bräunt und verändert es ſich. Es entzündet ſich ſchwer, aber mit Hülfe eines Dochtes kann man es verbrennen, wie ein fettes Oel.

Das Waſſer löſt es in allen Verhältniſſen auf. Der Aether entreißt dem Waſſer viel davon. Das Terpentinöl löſt wenig davon auf, hingegen wird es vom Mandelöl gelöſt.

Das Jod färbt es gelb, alsdann kermesroth. Die concentrirte Salpeterſäure zerſetzt es.

Es iſt ſehr giftig.

Dieſe Baſe bildet Salze, die einen brennenden und ſcharfen Tabaksgeſchmack beſitzen. Sie ſind farblos, löslich in Alkohol und Waſſer, unlöslich in Aether. Das Sulfat iſt nicht kryſtalliſirbar; das Phosphat gleicht dem Choleſterin; das Oxalat und das Tartrat kryſtalliſiren; das Acetat giebt einen Syrup, ohne Erſcheinung von Kryſtallen. Das Acetat bildet mit Aetzſublimat ein weißes und flockichtes Doppelſalz. Mit Platinchlorür giebt es einen gelben und körnigen, im Waſſer löslchen Niederſchlag.

Das Nicotin iſt, wie man ſieht, noch wenig unterſucht worden. Es iſt ſchwer, ſich eines gewiſſen Verdachtes zu enthalten in Betreff des Vorhandenſeyns von freiem Ammoniak in den Produkten, die man als reines Nicotin betrachtet hat.

Daſſelbe muß ich vom Coniin ſagen, einer dem Nicotin analogen, und auf ähnliche Weiſe aus dem Schierling erhaltenen Subſtanz; und es überhebt uns dies hier des Eingehens in nähere Auseinanderſetzungen über daſſelbe, die anderswo ihre Stelle finden werden, wenn ſeine Exiſtenz ſich beſtätigt.

Zusätze zum Kapitel XIX.

Zur Vervollständigung dieses Kapitels müssen wir noch Einiges anführen, welches theils erst in letzterer Zeit unsere Kenntniß über die organischen Basen vermehrt hat, theils aber, schon länger in Teutschland bekannt, nicht zur Kenntniß der Franzosen gelangte.

Zu 3320. Wirkung des Jods auf organische Alkalien.

Pelletier (Ann. de Chim. et de Phys. LXIII, 164) hat das Verhalten des Jods, der Hydrojodsäure und Jodsäure gegen mehrere Alkaloide näher studirt. Das Jod verbindet sich mit dem größten Theil derselben zu Jodüren in bestimmten Verhältnissen, und zwar verhält sich dasselbe zur Base wie 2:1, wie beim Strychnin, oder wie 4:1, wie beim doppelt Jod-Brucin, oder wie 1:1, wie beim Chinin und Cinchonin.

Die org. Basen können sich ferner mit Jodsäure zu neutralen und sauren, den Jodüren entsprechend zusammengesetzten Salzen verbinden.

Die Hydrojodsäure vereinigt sich mit den org. Alkalien zu Salzen, welche gerne überschüssige Basis aufnehmen. So sind hydrojodsaures Strychnin und Brucin anderthalb basische Salze ohne Krystallwasser. Diese Hydrojodate werden aber durch Jodsäure zersetzt, indem aus der Jodsäure Jod frei wird und das hydrojodsaure Salz in Jodür verwandelt wird. Nur gegen Morphin wirkt das Jod zersetzend ein. Ein Theil des Jods verbindet sich mit dem Wasserstoff des Morphins zu Hydrojodsäure, während ein anderer sich mit einem von dem Morphin herrührenden, organischen Stoffe verbindet. Von ersterem ist keine Spur mehr aufzufinden, dagegen viel freies Jod.

Die Jodsäure oxydirt das Morphin, wie die Salpetersäure, zu einer schön rothen Substanz.

Das Codein unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen Jod wesentlich vom Morphin und reiht sich den übrigen Basen an.

Wirkung der Gerbesäure auf die salzfähigen organ. Basen.

Ueber diesen Gegenstand hat O. Henry eine ausführliche Arbeit bekannt gemacht. (Journ. de Pharm. 1835.) Die reine Gerbe-

säure, oder Substanzen, die solche enthalten, bringen mit den im Wasser aufgelösten Alkaloiden sehr voluminöse Niederschläge hervor, welche Verbindungen von 1 At. Basis und 2 At. Säure, also Bitannate darstellen. Auf diese Eigenschaft läßt sich nicht nur eine Alkaloïdometrie, d. h. ein Mittel zur Erkennung der Menge eines Alkaloides in zu deren Bereitung zu verwendenden Vegetabilien, wie z. B. bei der Fabrikation des Chinins, gründen, sondern sie bietet auch einen einfachen Weg zur Darstellung der org. Alkalien und zur Ausmittlung derselben bei gerichtlich-chemischen Fällen dar.

Zur Darstellung der Alkaloide versetzt man einen wässerigen Auszug des Vegetabils mit einem concentrirten Galläpfel- oder Eichenrinden-Aufguß, bis noch ein Niederschlag erfolgt. Diesen sammelt man auf Leinwand, wäscht und preßt ihn aus und reibt ihn noch feucht mit einem kleinen Ueberschuß von gelöschtem Kalk zusammen. Dieses Magma läßt man im Wasserbade austrocknen, zerreibt es und behandelt es mit warmen Alkohol, der das Alkaloid auflöst, das gebildete Kalktannat aber zurückläßt. Ersteres wird auf die gewöhnliche Art gereiniget.

Zu 3346. Thebain (Paramorphin).

Pelletier, Journ. de Pharm. XXI, 555. Couërbe, Ann. de Ch. et de Phys. LV, 136. — Kanne, Ann. d. Pharm. XIX, 7.

Dieses ist das von Thiboumery entdeckte neueste Alkaloid des Opiums, welches Pelletier näher untersuchte und Paramorphin nannte, weil er glaubte, daß es mit dem Morphin gleiche Zusammensetzung habe, was jedoch nicht so ist, weßhalb ihm Couërbe den Namen Thebain gab.

Behandelt man einen Opium-Aufguß mit Kalkmilch, und sucht, wie bei Darstellung anderer Alkaloide aus dem Niederschlage das Morphin zu gewinnen, indem man denselben mit Alkohol auszieht, so wird man finden, daß dieser Absatz kein Morphin enthält, indem dasselbe in der alkalisch gewordenen Flüssigkeit aufgelöst blieb. Hingegen löst der Alkohol das Thebain auf. Um dasselbe rein zu erhalten, dampft man die alkoholische Tinktur ab, und behandelt den braunen körnigen Rückstand mit Aether, der beim Verdunsten einen gefärbten krystallinischen Rückstand giebt. Diesen löst man in einer Säure auf, fällt mit Ammoniak und löst ihn wieder in Alkohol oder Aether, um daraus das reine Thebain krystallisiren zu lassen.

Das Thebain ist weiß, in Wasser sehr wenig, hingegen in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus ersterm krystallisirt es in warzenförmigen Anhäufungen, aus letzterm in abgesonderten, prismatischen, stark glänzenden Krystallen. Es reagirt stark alkalisch, schmeckt scharf styptisch, schmilzt zwischen 130° und 150° C. und erstarrt wieder bei 110°. Hiebei verliert es 4 pr. C. Wasser. Von starken Säuren wird es zersetzt, von verdünnten aber ohne Veränderung aufgelöst. Die Salze des Thebains krystallisiren schwierig. Durch Reiben wird diese Base stark negativ elektrisch. Sie wirkt giftig und nach Art des Strychnins auf den thierischen Organismus. Das Thebain besteht nach Kanne aus:

50 At.	Kohlenstoff	1910,925	74,57
24 At.	Wasserstoff	174,714	6,83
2 At.	Stickstoff	177,036	6,89
3 At.	Sauerstoff	300,000	11,71
		2562,675	100,00

Zu 3547. Codein.

Seit der Entdeckung des Codeins sind mehrere andere Darstellungs-Arten desselben bekannt gemacht worden.

Winkler (Repert. f. d. Pharm. XLV, 459) fällt aus dem kalt bereiteten Opiumauszug zuerst durch Ammoniak das Morphin, dann durch salzsauren Kalk die Mekonsäure und endlich durch Bleiessig die färbenden Bestandtheile. Die vom Bleiniederschlage durch Pressen getrennte Flüssigkeit wird filtrirt und aus ihr durch Schwefelsäure das überschüssige Blei entfernt. Der abermals filtrirten Flüssigkeit setzt man einen Ueberschuß von Aetzkali zu, und setzt die Mischung der Luft aus, bis das überschüssige Kali Kohlensäure angezogen hat und schüttelt es sodann mit Aether, welcher das Codein auflöst und beim Verdunsten zurückläßt. Merck (Ann. d. Pharm. XI, 279) behandelt das durch Natrum gefällte Morphin kalt mit Weingeist, sättigt die geistige Tinktur vorsichtig mit Schwefelsäure, zieht den Weingeist ab, verdünnt den Rückstand so lange mit kaltem Wasser als Trübung erfolgt, filtrirt von Neuem, verdunstet das Filtrat zur Syrupsconsistenz, übergießt nach dem Erkalten in einer geräumigen Flasche mit Aether und überschüssiger Aetzkalilauge und schüttelt das Ganze stark. Die ätherische Flüssigkeit ist dann so gesättigt, daß das Codein nach wenigen Stunden herauskrystallisirt. Durch Verdunsten des Aethers und Be-

handeln des Rückstandes mit Alkohol erhält man das Codein nach und nach ganz rein und von einem Oel getrennt, welches die Krystallisation sehr hindert.

Die neueste Analyse des Codeins ist von Gregory (J. de Pharm. XXII, 302), welcher es zusammengesetzt fand aus:

60 At. Kohlenstoff	2293,11	71,78
36 At. Wasserstoff	224,63	7,03
2 At. Stickstoff	177,03	5,54
5 At. Sauerstoff	500,00	15,65
	3194,77	100,00

Zu 3350. Narcein.

Das Narcein besitzt nach Couërbe (Ann. de Ch. et de Phys. LV, 136) keine alkalischen Eigenschaften und besteht aus:

Kohlenstoff	56,818
Wasserstoff	6,626
Stickstoff	4,656
Sauerstoff	31,900
	100,000

Es hat die Formel C^{28} H^{20} Az^{1} O^{6}.

Zu 3353. Mekonin.

Nach Couërbe's neuester Analyse (Ann. de Ch. et de Phys. LV, 136) besteht es aus:

10 At. Kohlenstoff	382,190	62,307
5 At. Wasserstoff	31,200	5,086
2 At. Sauerstoff	200,000	32,907
	613,390	100,000

Zu 3369. Nicotin.

Das Nicotin wurde von Buchner auch in dem Samen und von E. Davy in der Wurzel des Tabaks aufgefunden.

Nach Liebig läßt sich aus dem durch Destillation erhaltenen, an Ammoniak und Nicotin reichen Produkte das reine Nicotin gewinnen, wenn man dieses Destillat mit geschmolzenem Aetzkali sättigt; indem sich dieses auflöst, erwärmt sich die Flüssigkeit; unter starkem

Aufbrausen entwickelt sich das in starker Kalilauge beinahe unlösliche Ammoniakgas und das Nicotin scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als eine wasserklare ölige Schicht ab.

Henry und Boutron-Chalard wollen das Nicotin, indem sie selbes längere Zeit unter der Luftpumpe ließen, in Krystallen erhalten haben, welche an der Luft wieder schnell Feuchtigkeit anzogen und zerflossen. Den Verdacht, daß das reine Nikotin freies Ammoniak enthalte, welchem es die basischen Eigenschaften verdanke, suchen sie durch die Erfahrung zu zrrstreuen, daß reines Nicotin, mit einer Chlorauflösung zusammengebracht, kein Gas entwickelt, während bald kleine Blasen von Stickstoff zum Vorschein kommen, wenn nur Spuren Ammoniaks dabei sind.

Dieselben Chemiker haben mehrere Tabaksorten einer vergleichenden Prüfung auf ihren Nicotin-Gehalt unterworfen und dabei folgendes Resultat erhalten:

Tabaksorten.	Angewendete Menge.	Erhaltenes Nicotin.
Cuba	1000 Thl.	8,64 Thl.
Maryland	1000 „	5,28 „
Virginien	1000 „	10,00 „
Ile und Vilaine	1000 „	11,20 „
Lot	1000 „	6,48 „
Norel	1000 „	11,28 „
Lot und Garonne	1000 „	8,20 „
franz. Schnupf- und Rauchtabak .	1000 „	3,86 „

Die Qualität der Tabake hängt also nicht ausschließlich von der Quantität des darin enthaltenen Nicotins ab; es mag sich hier verhalten, wie mit verschiedenen Weinen, wovon die bessern nicht immer die alkoholreichsten sind. Das Nicotin ist in gewissen Tabaken noch von einem besondern aromatischen Princip begleitet, welches, eine Art Bouquet vorstellend, der oder jener Tabaksorte den Vorzug geben kann.

Daß der verarbeitete Tabak weniger Nikotin enthält, als der rohe, wird nicht auffallen, wenn man von dem Vorgange, welcher während der Gährung der Tabaks-Blätter statt findet, Kenntniß hat.

Werden nämlich die rohen Tabaksblätter, welche besonders freie Säure, Eiweißstoff, Schleim und gebundenes Nicotin enthalten, mit

Wasser befeuchtet auf einander geschichtet, so tritt Erwärmung ein, der Eiweißstoff verwandelt sich zum Theil in Ammoniak, welches zuerst die freie Säure der Blätter neutralisirt und dann selbst überwiegend hervortritt. Ein Theil des Eiweißstoffes wirkt zugleich als Ferment für den schleimigen Bestandtheil der Tabakblätter und bildet daraus Essigsäure, welche einen großen Theil des aus dem Eiweißstoff entstandenen Ammoniaks sättiget, und so die beträchtliche Menge essigsaures Ammoniak erzeugt, welches sich im französischen Schnupftabak findet. Indem nun anderseits das durch die Gährung erzeugte Ammoniak als stärkere Basis die Säure des Tabaks sättiget, wird das Nicotin in Freiheit gesetzt und zum Theil durch die Gährungswärme verflüchtiget, weßhalb der Tabak von seiner natürlichen Schärfe und betäubenden Eigenschaft bedeutend verliert, also milder und angenehmer wird.

Coniin.

Das mit der vorhergehenden Base sehr analoge Coniin wurde in neuerer Zeit so gründlich studirt, daß über seine Existenz kein Zweifel mehr obwalten kann. Da aber der Verfasser sich vorgenommen hat, darüber später zu sprechen, so wollen wir hier das Nähere darüber nicht anführen.

Außer diesen vegetabilischen Alkalien existiren noch folgende, welche in der französischen Ausgabe nicht angeführt sind:

Colchicin.

Es findet sich im Samen der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale), woraus es von Geiger und Hesse auf ähnliche Art, wie das Daturin dargestellt wurde. Es ist krystallisirbar, schmeckt bitter und scharf, aber nicht brennend, wie das Veratrin. Ebenso bewirkt es auch kein Niesen. Es ist bei gelinder Wärme schmelzbar, aber nicht flüchtig; bei stärkerer Hitze verbrennt es unter Hinterlassung von Kohle. Vom Alkohol und Aether wird es aufgelöst, ziemlich leicht aber auch vom Wasser, wodurch es sich ebenfalls vom Veratrin unterscheidet.

Das Colchicin bildet mit Säuren neutrale Salze von bitterm und scharfem Geschmacke, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen und wie das freie Colchicin giftig wirken. Das schwefelsaure Salz und einige andere können krystallisirt erhalten werden.

Aconitin.

Diese Basis kommt in mehreren Species von Aconitum vor, und wurde von Hesse entdeckt. Man kann sie sowohl aus dem Safte

der frischen Blätter als auch aus den getrockneten Blättern darstellen und zwar aus letztern auf eine ähnliche Weise, wie das Daturin.

Das Aconitin ist in reinem Zustande gewöhnlich amorph, schwieriger erhält man es in Körnern krystallisirt. Sein Geschmack ist bitter, scharf, nachher kratzend. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, schwieriger in Wasser; die Lösungen reagiren stark alkalisch. Es ist leicht schmelzbar und nicht flüchtig. Es wirkt giftig und hat die Eigenschaft, auf kurze Zeit die Augenpupille zu erweitern. Die Salze des Aconitins krystallisiren nicht, schmecken bitter und scharf; die meisten davon sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Corydalin.

Das Corydalin entdeckte Wackenroder in den Wurzelknollen von Corydalis bulbosa und fabacea. Um es zu erhalten, wird die getrocknete und grob gepulverte Wurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, und aus dem Auszuge das Corydalin durch ein Alkali niedergeschlagen. Der getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgezogen und von der alkoholischen Flüssigkeit der größte Theil des Alkohols durch Destillation wieder gewonnen, der Rückstand aber vollends zur Trockne verdampft und mit schwacher Schwefelsäure behandelt. Aus dieser Auflösung fällt man das Corydalin wieder durch ein Alkali und reinigt es vollends auf die gewöhnliche Weise.

Auch kann man diese Pflanzenbase aus dem ausgepreßten Safte der frischen Wurzeln nach Winkler erhalten, wenn man denselben mit Bleizucker versetzt, aus der vom Bleiniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelsäure den Bleiüberschuß entfernt und endlich das Corydalin durch Ammoniak fällt und weiter reiniget.

Das Corydalin ist krystallisirbar, fast ohne Geschmack, leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich aber in Wasser. Auch in Alkalien ist es löslich. Es reagirt alkalisch und hat die sonderbare Eigenschaft, den Sonnenstrahlen ausgesetzt sich grünlichgelb zu färben, welche Farbe es auch beim Schmelzen und in Auflösungen annimmt. Bei erhöhter Temperatur wird es zerstört und liefert Ammoniak.

Das Corydalin verbindet sich mit Säuren zu bitter schmeckenden Salzen, wovon die im Wasser löslichen theils krystallisirbar, theils amorph sind. Dargestellt wurden das salzsaure nicht krystallisirbare Salz, welches mit Sublimat eine unlösliche Doppelverbindung eingeht, ein basisches krystallisirbares und ein saures, gummiges, schwefelsaures und ein krystallisirbares essigsaures Salz.

Galläpfelaufguß fällt das Corydalin, Salpetersäure und conc. Schwefelsäure zersetzen es.

Ferner giebt es noch mehrere als Pflanzenbasen aufgeführte Stoffe, die noch sehr mangelhaft untersucht sind und deren Existenz problematisch ist. Dahin gehören:

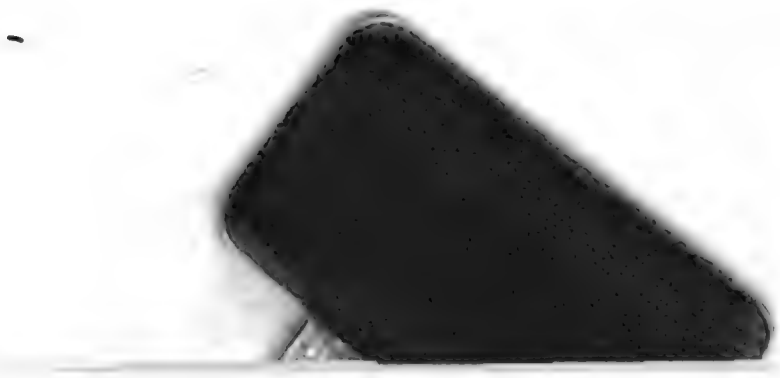
Das Violin aus der Viola odorata, das Curarin aus dem Pfeilgifte, das Menispermin und Paramenispermin aus den Kockelskörnern, das Burin aus dem Buchsbaume, das Guaranin aus den Früchten der Paullinia sorbilis u. s. w.

Alle diese Substanzen sind auch für Künste und Gewerbe von so geringem Interesse, daß man sich vor der Hand mit der bloßen Anführung ihrer Namen begnügen kann. D. Uebers.

Bayerische Staatsbibliothek München

Digitized by Google

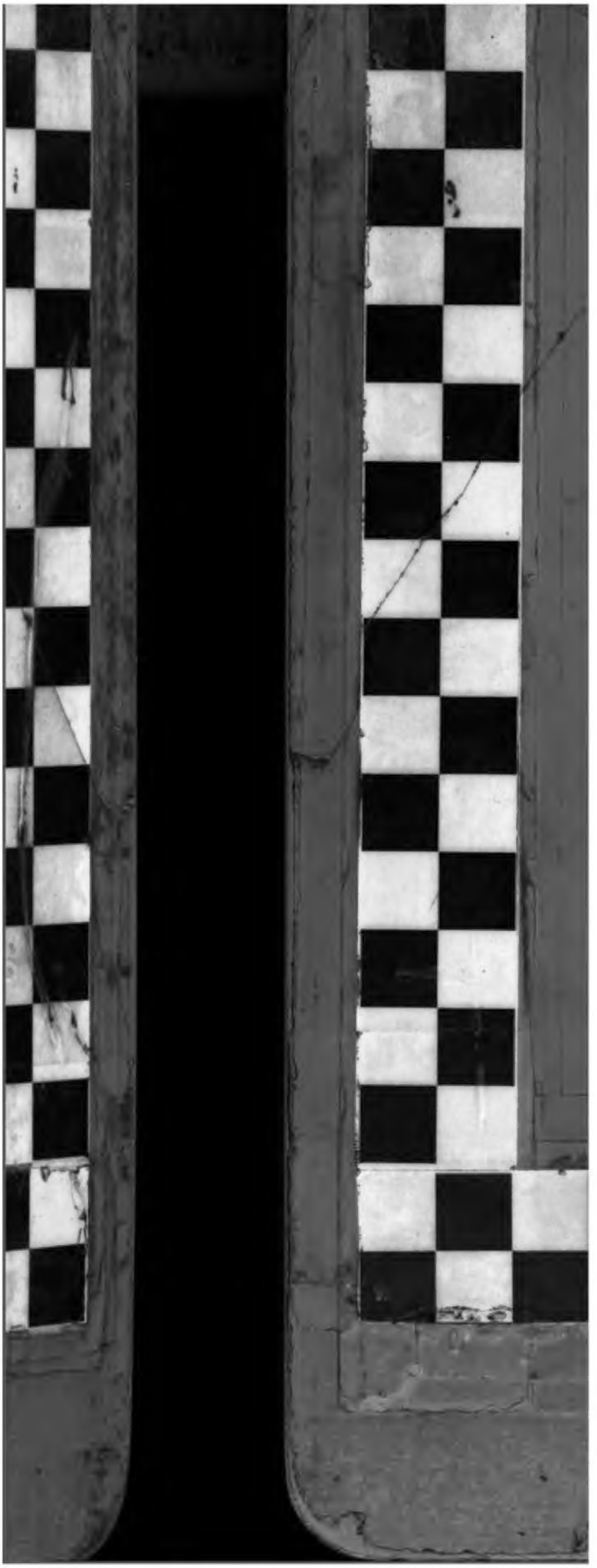
Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google